

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
BIOMEDICINA

TUANY NATANA SCHÄFER

**MONITORAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE  
TRIHALOMETANOS NA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO**

CURITIBA

2016

TUANY NATANA SCHÄFER

**MONITORAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE  
TRIHALOMETANOS NA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora da Universidade Federal do Paraná, para a obtenção do grau de bacharel em Biomedicina.

Orientadora: Profa. Dra. Milene Zanoni da Silva  
Co-orientadora: Profa. Dra. Yanna Dantas Rattmann

CURITIBA

2016

Ao meu amado irmão, Fabrício (16/02/1980 - 25/02/16).

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida, pela saúde, pela oportunidade de recomeçar.

Às professoras Milene e Yanna, pela oportunidade quando todas as portas pareciam se fechar. Obrigada pela paciência e pelo voto de confiança quanto a realização deste trabalho.

À minha amada mãe, por todo apoio incondicional e carinho, por ser meu exemplo de caráter e de mulher forte e batalhadora, a qual nunca negou amor e oportunidade a seus filhos. Por sempre acreditar, cobrar e comemorar as tantas conquistas até aqui.

Aos meus queridos e zelosos irmãos, que sempre foram capazes de compreender a ausência ao longo desses anos morando longe. Obrigada por todo seu amor, orgulho e respeito por mim.

À querida Nina Rosa, por todo companheirismo e noites de Rock que tanto me fizeram e fazem bem.

À Rebeca, minha grande parceira nesta reta final. Agradeço por toda sua tolerância quanto às minhas crises de ansiedade, por todas as dicas e correções deste trabalho, e o mais importante obrigada por acreditar no meu potencial.

Aos meus amados amigos Guilherme, Yohana e Natallie. Nada seria possível sem esses anos de amizade repletos de risadas, jantares e conversas filosóficas, vocês são a família que escolhi.

Aos meus padrinhos, agradeço por todo amor e tudo o que representaram e representam para o meu crescimento pessoal e profissional. Sou muito grata aos meus segundos pais.

A todos os professores, escolas e instituições que dedicaram seu tempo, espaço e conhecimento para que enfim este momento se concretizasse.

## RESUMO

A diminuição da incidência de doenças transmissíveis pela água somente foi alcançada com a difusão do emprego das técnicas de cloração. Entretanto, apesar dos benefícios desse método de desinfecção, as reações do cloro com a matéria orgânica natural presente na água acarretam na formação de trihalometanos. Estes produtos já têm sido positivamente correlacionados à incidência de alguns tipos de câncer em algumas espécies animais e podem ser frequentemente encontrados na água tratada e abastecida para o consumo. Visando a relação entre a cloração, seus subprodutos, e a saúde pública, este projeto se propôs a compilar informações atualizadas sobre o assunto e elaborar artigo acerca do monitoramento de trihalometanos nas águas para o consumo humano na cidade de Colombo, Paraná, o qual visou avaliar se as concentrações dos trihalometanos e cloro na água coletada em diferentes pontos de abastecimento do município durante os meses de novembro de 2014 e fevereiro de 2015. Tal estudo confirmou números dentro dos parâmetros normais (em média  $30,97 \pm 4,52$  µg/L para trihalometanos e entre 0,5 e 1,2 mg/L de cloro residual) estabelecidos pela Portaria nº 2.914/2011 de 100 µg/L para trihalometanos, e até 5 mg/L de cloro residual na água.

Palavras-chave: trihalometanos, cloro, água, cloração.

## **ABSTRACT**

The reduction of the incidence of water-borne diseases was only achieved with the diffusion of the use of chlorination techniques. However, despite the benefits of this disinfection method, the reactions of chlorine with the natural organic matter present in water lead to the formation of trihalomethanes compounds. These products have already been positively correlated to the incidence of some kind of cancers in animal species, and can be often found in treated and supplied water for consumption. Aiming at the relationship between chlorination, its disinfection by-products, and public health, this project proposed to compile updated information about the subject and to elaborate an paper about the monitoring of trihalomethanes in waters for human consumption in the city of Colombo, Paraná, which evaluated the concentrations of trihalomethanes and chlorine in the water collected at different points of supply in the municipality during the months of November 2014 and February 2015. This study confirmed numbers within the normal parameters (on average  $30.97 \pm 4.52$  µg/L for trihalomethanes and 0.5 to 1.2 mg/L of residual chlorine) established by Ordinance No. 2.914/2011 of 100 µg/L for trihalomethanes, and up to 5 mg/L of residual chlorine in water.

Keywords: trihalomethanes, chlorine, water.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	OBJETIVO GERAL .....	10
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	11
3.1	HISTÓRICO DO TRATAMENTO DA ÁGUA .....	11
3.1.1	Primeiras civilizações .....	11
3.1.2	Idade Média .....	12
3.1.3	Revolução Industrial .....	13
3.1.4	Início da utilização dos métodos de cloração .....	14
3.2	DOENÇAS RELACIONADAS À POLUIÇÃO HÍDRICA .....	14
3.3	PROCESSOS DE TRATAMENTO .....	20
3.4	TRATAMENTO DA ÁGUA .....	22
3.4.1	Turbidez.....	29
3.4.2	Matéria Orgânica Natural.....	30
3.4.3	Cloração .....	32
3.5	Trihalometanos .....	35
3.5.1	Meios de exposição .....	38
3.5.2	Clorofórmio .....	39
3.5.3	Métodos para a detecção de trihalometanos .....	40
4	MÉTODO.....	41
4.1	COMPARAÇÃO COM INFORMAÇÕES E RESULTADOS JÁ OBTIDOS....	42
4.2	ESCOLHA DA REVISTA PARA PUBLICAÇÃO .....	42
4.3	ELABORAÇÃO DO ARTIGO .....	42
5	RESULTADOS .....	43
5.1	NÚMERO DE PUBLICAÇÕES REFERENTES A TRIHALOMETANOS .....	43
5.2	REVISTA ESCOLHIDA PARA SUBMISSÃO DO ARTIGO .....	46
6	DISCUSSÃO.....	48
7	CONCLUSÕES.....	54
	REFERÊNCIAS.....	55

## 1 INTRODUÇÃO

De todos os recursos naturais que a natureza vem a oferecer, nenhum é tão abundante quanto a água. Estima-se que a superfície terrestre seja recoberta em cerca de 70% de água, mas apenas uma fração ínfima desse volume é avaliada como disponível e própria para o consumo humano. O abastecimento de água é considerado um investimento básico de interesse geral, possibilitando as atividades humanas e industriais que influem diretamente na taxa de crescimento econômico (BRACHO *et al.*, 2009).

O significativo aumento da expectativa de vida nos países desenvolvidos durante o século XX é devido ao que hoje conhecemos como tratamento convencional da água (sedimentação, filtração e desinfecção) (ALVARADO *et al.*, 2007; VALLEJO-VARGAS *et al.*, 2015). O método de cloração como tratamento desinfetante da água, assim como a implementação de medidas sanitárias tradicionais, proporcionou um declínio da morbimortalidade causada por patógenos biológicos de veiculação hídrica (DOS SANTOS & GOUVEIA, 2011; VALLEJO-VARGAS *et al.*, 2015).

Em levantamento realizado pelo DATASUS e posteriormente analisado por Bach (2014), entre os anos de 2008 e 2013, somente no estado do Paraná contabilizou-se mais de 40 milhões de reais em custos hospitalares da rede pública por meio do Sistema Único de Saúde (SUS) para o atendimento a pessoas com doenças infecciosas ou parasitárias de veiculação hídrica. Enquanto que a nível nacional esse valor chegou a quase 790 milhões, destacando-se o grande número de atendimentos dentro das regiões Norte e Nordeste, justamente as regiões que mais carecem de infraestrutura sanitária e abastecimento de água tratada, o que reforça a importância da proporção dos serviços básicos de coleta de lixo, saneamento e fornecimento de água potável, pelos órgãos governamentais, a todo cidadão.

Aceito por muitos como um método eficaz quanto ao controle microbiológico e desinfecção da água, a cloração ainda é adotada como principal forma de tratamento de águas brutas para abastecimento em muitos países, inclusive o Brasil (MEYER, 1994). Em virtude da simplicidade de seu procedimento e baixo custo, esse processo acabou sendo considerado seguro por muitos anos, contudo, desde meados dos anos 70 é conhecido que o método de cloração gera subprodutos de



desinfecção ao reagir com a matéria orgânica natural presente na água, produtos esses que podem ser nocivos à saúde humana (MEYER, 1994).

Aproximadamente 600 subprodutos foram descobertos, dentre estes, os trihalometanos. A presença de trihalometanos na água tratada vem suscitando, nas últimas décadas, um grande interesse da perspectiva da saúde pública. Desde que foram detectados pela primeira vez na água tratada no início dos anos 70, estudos epidemiológicos vêm sugerindo a possível relação entre a exposição em longo prazo a estes subprodutos do método de cloração e um maior risco de câncer e outros malefícios associados à saúde (VALLEJO-VARGAS *et al.*, 2015).

Desta maneira, este trabalho visa compilar, organizar e atualizar as informações disponíveis do quadro atual de pesquisas que abordam a presença de compostos trihalometanos na água tratada para o consumo humano, bem como os possíveis danos que esses venham a causar à saúde humana. Terá como base os sistemas de pesquisas em artigos acadêmicos Scientific Electronic Library Online (SciELO), US National Library of Medicine – National Institutes of Health (PubMed-NCBI), MedLine® e ScienceDirect, bem como consulta a relatórios e cadernos publicados por órgãos governamentais como o Ministério da Saúde do Brasil e a Organização Mundial da Saúde (OMS). Vale ressaltar que no Brasil, a literatura relacionada à análise desse tópico ainda é escassa.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar revisão de literatura sobre histórico, regulamentação e importância da concentração de trihalometanos na água para o consumo humano, bem como possíveis dados relacionados à presença dos mesmos nas águas nas redes de abastecimento e transformá-los em artigo para submissão em Revista de Qualis B3 ou superior com escopo em Saúde Ambiental;

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Compreender o histórico sobre as primeiras formas de tratamento de água bruta ao longo dos séculos;
- b) Identificar a importância do fornecimento de água de qualidade destacando as principais doenças infecciosas e parasitárias de veiculação hídrica, o papel do saneamento básico e as legislações vigentes para o abastecimento de água;
- c) Verificar a maneira como é efetuada a desinfecção das águas para o consumo: etapas, eficiência do método de cloração, riscos para a saúde;
- d) Destacar a importância dos trihalometanos;
- e) Analisar dados correspondentes à qualidade das águas para abastecimento em Curitiba segundo presença de trihalometanos, coliformes fecais, metais pesados, bactérias.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 HISTÓRICO DO TRATAMENTO DA ÁGUA

##### 3.1.1 Primeiras civilizações

Muito antes de o ser humano aprender a lidar com o fogo, ele já se via sedento em busca de água potável a fim de suprir as suas necessidades. Evidências de quase todos os períodos históricos sugerem que o ser humano sempre tomou medidas para assegurar uma fonte de água doce para seu consumo, ainda que muitas vezes essa água viesse acompanhada com algo além do que apenas a sua propriedade de matar a sede (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

Os primeiros humanos determinavam a pureza da água pelo seu aspecto límpido e sabor, sem assim considerar que mesmo o melhor sabor e a própria limpidez poderiam camuflar a presença de organismos patogênicos o que hoje, felizmente, temos por ciência, que nem toda água que aparenta ser potável é, necessariamente, própria para se consumir (BUFFALO WATER, sd),.

Nas formulações do filósofo e matemático grego, Tales de Mileto em meados do século VIII a.C, a água é considerada o substrato de todas as coisas, reforçando a importância desse elemento desde as primeiras civilizações (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

Os primeiros documentos escritos da humanidade elaborados pelo povo sumério em 4.000 a.C, já relatavam a água como o fator econômico predominante. Tais escritos continham instruções acerca da irrigação de lavouras dispostas em terraços. Da mesma forma, algumas das primeiras leis da humanidade as quais se tem registro, são códigos que regulam o uso da água (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

Na mesma época, os primeiros padrões de água potável, e estipulados em nível individual, foram encontrados em regiões da Índia e da China (BUFFALO WATER, sd; FERREIRA JÚNIOR, 2002). Já em 1.500 a.C, os Egípcios então desenvolveram o princípio da coagulação, com a finalidade de liquidar partículas suspensas no líquido. Há registros (Figura 1) desse método nas paredes do túmulo dos faraós Amenófis II e Ramsés II (BUFFALO WATER, sd; FERREIRA JÚNIOR, 2002).

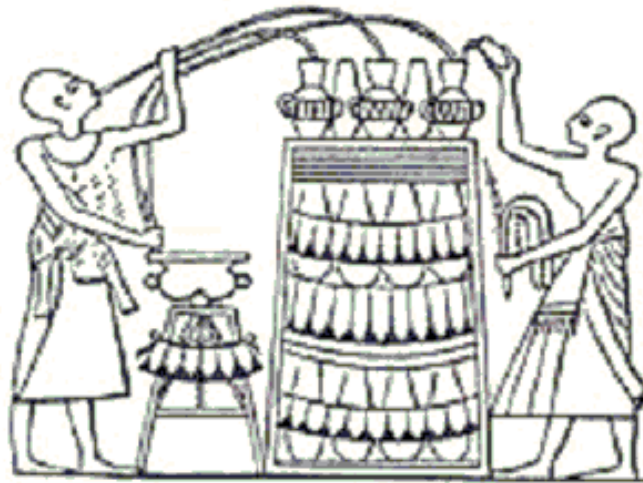


FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE DESINFECÇÃO DA ÁGUA ENCONTRADO NAS PAREDES DA TUMBA DO FARAÓ AMENÓFIS II EM TEBAS DATADO DE CERCA DE 1450 A.C.

FONTE: BUFFALO WATER, sd

No ano 312 a.C, os conhecimentos hidráulicos aperfeiçoados advindos de gregos e egípcios tornaram possível a construção do primeiro aqueduto romano. Essas estruturas tinham como função conduzir grandes vazões de água límpida e isenta de doenças que não causasse moléstias à população (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

Inicialmente as canalizações eram de barro, mas com a necessidade de transportar a água sob pressão, logo acabaram sendo substituídas por canos de pedras. O tratamento então era realizado em tanques nos quais ocorria a precipitação das partículas calcárias (FERREIRA JÚNIOR, 2002), todavia, esse ainda era um privilégio para poucos, apenas a parcela rica da população recebia a água tratada em suas residências.

### 3.1.2 Idade Média

É descrito por Ferreira Júnior (2002) em seu trabalho que na Idade Média após o êxodo da população urbana para o meio rural e: "...após a destruição das grandes cidades, a manutenção dos sistemas centrais de abastecimento de água e as redes de esgoto foram abandonadas", acarretando em um vasto amontoamento de imundície e lixo nas vias públicas.

Nesta época a água “potável” era adquirida de poços que armazenavam o líquido por infiltração ou por extração de águas subterrâneas. A errônea ideia de se construir paredes permeáveis a fim de aumentar o rendimento do poço ocasionou, em um período de sete décadas, o óbito de aproximadamente 62.000 pessoas em razão de doenças infecciosas de veiculação hídrica (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

A precária qualidade da água e dos sistemas de esgoto, somados ao acúmulo desenfreado de lixo, acarretaram em graves problemas de higiene pública como as grandes epidemias de cólera, varíola e a peste.

### 3.1.3 Revolução Industrial

Após a explosão demográfica ocorrida nos países europeus entre os séculos XVII e XIX e o aparecimento dos aglomerados urbanos, os sistemas coletivos de abastecimento de água voltaram a ser utilizados, contudo, sem primar pela qualidade da mesma (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

O método de filtração só foi estabelecido como um método de clarificação da água a partir do século XVIII. A primeira estação de purificação municipal de água do mundo a utilizar um sistema de filtros lentos foi desenvolvida por John Gibb em 1804, na Escócia (FERREIRA JÚNIOR, 2002; APEC WATER, sd). Entretanto, esse tipo de estrutura ainda tinha como grande preocupação tornar a água limpa esteticamente, e não uma forma eficaz de torná-la adequada ao consumo. As normas quanto à eficácia da qualidade da água se mantiveram ausentes até o século XIX.

Antes da invenção do microscópio ninguém poderia imaginar que pudesse haver vida microscópica, e mesmo com os avanços da tecnologia e ciência entre instrumentos e conceitos, ainda foram mais de 200 anos até uma conexão entre micróbios e doenças ser feita. Em meados do século XIX, Hassal em Londres e Cohn em Berlim relacionaram a impureza da água com a presença de microrganismos, e mais tarde Sanderson demonstrou a presença de bactérias na água (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

Foi o cientista britânico John Snow, em 1854, quem confirmou que o surto de cólera ocorrido em Londres, era veiculado pelas águas contaminadas, através de observação dos casos de contaminação dos consumidores da água proveniente da “Bomba da Rua Larga”. Snow foi capaz de identificar e comprovar que o

abastecimento de água oriundo daquele poço fora o meio de infecção (FERREIRA JÚNIOR, 2002; BUFFALO WATER, sd; APEC WATER, sd).

A partir dessa descoberta foi criado, em 1857, o Conselho de Proteção das Águas do Rio Tâmsa, no qual o governo londrino começou a instalar filtros de água municipais definindo os investimentos em engenharia de saúde pública: tratamento de água e rede coletora de esgoto, acarretando, em 1870 na eliminação dos focos de doenças de veiculação hídrica na capital inglesa (FERREIRA JÚNIOR, 2002; APEC WATER, sd; BUFFALO WATER, sd).

Ao final do século XIX, Percy Frankland, químico inglês, em análise da água dos filtros de areia da cidade de Londres, removeu bactérias do líquido. Em 1894 Frankland, publicou o primeiro tratado sobre bacteriologia da água, o qual apresentava o contraste entre os casos das cidades alemãs de Altona e Hamburgo, em 1892 durante a epidemia de cólera. Ambas as cidades eram abastecidas pelo rio Elba. “Enquanto que a cidade de Altona que dispunha de tratamento de água, através de filtros lentos, não apresentou nenhum caso de cólera, Hamburgo, que não tratava a água do rio, padeceu de um intenso surto da doença” (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

#### 3.1.4 Início da utilização dos métodos de cloração

O uso dos processos de cloração da água para o abastecimento público começou no início dos anos 1900 (MEYER, 1994; ALVARADO *et al.*, 2007), na Bélgica, e com o tempo foram evoluindo. Nas décadas de 1920-1930 houve considerável expansão do uso do cloro líquido e a adição conjunta de outros elementos químicos como a amônia, ainda que não houvesse testes específicos para se determinar os teores residuais de cloro (MEYER, 1994).

Apenas no ano de 1963 que os padrões internacionais (atualizados em 2015) para água potável foram estabelecidos pela OMS. Enquanto que as orientações acerca do uso do cloro nos tratamentos químicos da água, só foram estabelecidas pela OMS em 1993, nas quais ainda perdura a recomendação que o valor de 5mg/L de cloro em água não seja excedido (WHO, 2008; UNICEF, 2015).

### 3.2 DOENÇAS RELACIONADAS À POLUIÇÃO HÍDRICA

Por serem compartilhados em larga escala pela população, água e alimentos contaminados estão entre as fontes mais comuns de patógenos causadores de doenças infecciosas. Estas enfermidades, em pleno século XXI, ainda correspondem a uma causa significativa de mortalidade e morbidade em países em desenvolvimento (WHO, 2008; LOURENÇÃO, 2009). No Gráfico 1 estão ilustradas as taxas de internação de doenças relacionadas ao saneamento ambiental inadequado no Brasil entre os anos de 2003 e 2013 (BRASIL, 2015).

A contaminação de veiculação hídrica ocorre quando o patógeno é adquirido por meio de água contaminada por material fecal. Quando esses patógenos contaminam a rede de abastecimento público (ou outras fontes de água potável) podem ocorrer surtos de doenças gastro-intestinais, afetando amplamente a população em um curto período de tempo (LOURENÇÃO, 2009).

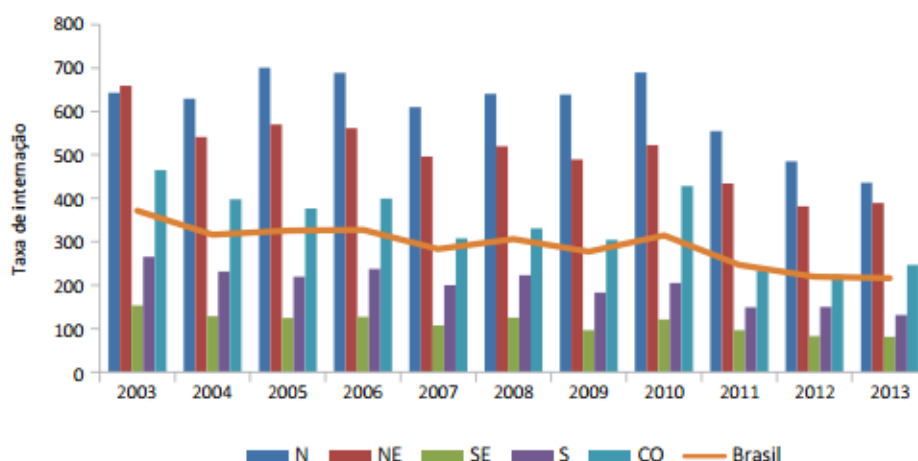


GRÁFICO 1. TAXA DE INTERNAÇÃO POR DOENÇAS RELACIONADAS AO SANEAMENTO AMBIENTAL INADEQUADO (DRSAI) NO BRASIL E NAS REGIÕES GEOGRÁFICAS, DE 2003 A 2013.

FONTE: MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2015.

Cientificamente, os micro-organismos de maior importância quando relacionados à ingestão de águas contaminadas são: as bactérias, vírus entéricos e parasitas intestinais e estão resumidos na Tabela 1. A contaminação por estes patógenos, quando negligenciada, além de vir a ser severa e danosa ao organismo, pode, eventualmente, acarretar em óbito do indivíduo (LOURENÇÃO, 2009).

TABELA 1: DOENÇAS POTENCIALMENTE VEICULADAS À CONTAMINAÇÃO HÍDRICA

<b>Bactéria</b>	<b>Vírus</b>	<b>Protozoário</b>	<b>Helmineto</b>
Gastroenterites (diversos grupos de bactérias)	Poliomielite ( <i>Poliovirus</i> )	Giardíase ( <i>Giardia lamblia</i> )	Esquistosomose ( <i>Schistosoma mansoni</i> )
Febre tifoide ( <i>Salmonella typhi</i> )	Hepatite A (HAV)	Disenteria amebiana ( <i>Entamoeba histolytica</i> )	Ascaridíase ( <i>Ascaris lumbricoides</i> )
Disenteria bacilar ( <i>Shigella</i> )	Gastroenterite (Rotavírus)	Criptosporidíase ( <i>Cryptosporidium parvum</i> e <i>C. hominis</i> )	Estrongiloidíase ( <i>Strongyloides stercoralis</i> )
Cólera ( <i>Vibrio colera</i> )			Tricuríase ( <i>Trichuris trichiura</i> )
Pneumonia ( <i>Streptococcus pneumoniae</i> )			

FONTE: Modificado de LOURENÇÃO, 2009

Muitas dessas doenças são causadoras de diarreia aguda, a qual ainda é responsável por cerca de 1,5 milhões de óbitos a cada ano, afetando principalmente crianças menores de 5 anos, devido à severa desidratação (CVE/CCD, 2009).

A OMS estima que 80% dos casos de diarreia aguda no mundo estão associados à ingestão de água imprópria para o consumo, ou seja: não tratada; de sistema de esgoto ausente ou inadequado; ou de práticas de higiene insuficientes. (CVE/CCD, 2009). Nos Gráficos 2 e 3 são apresentadas as taxas de internação de diarreia e diarreia aguda no Brasil entre os anos de 2003 a 2013 (BRASIL, 2015).



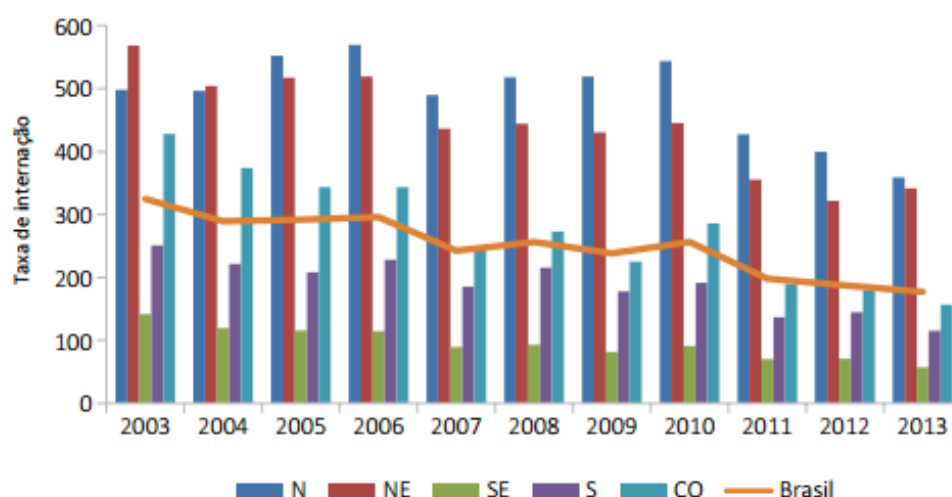


GRÁFICO 2. TAXA DE INTERNAÇÃO POR DIARREIA, POR 100 MIL HABITANTES NO BRASIL E NAS REGIÕES, DE 2003 A 2013.  
FONTE: MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2015.

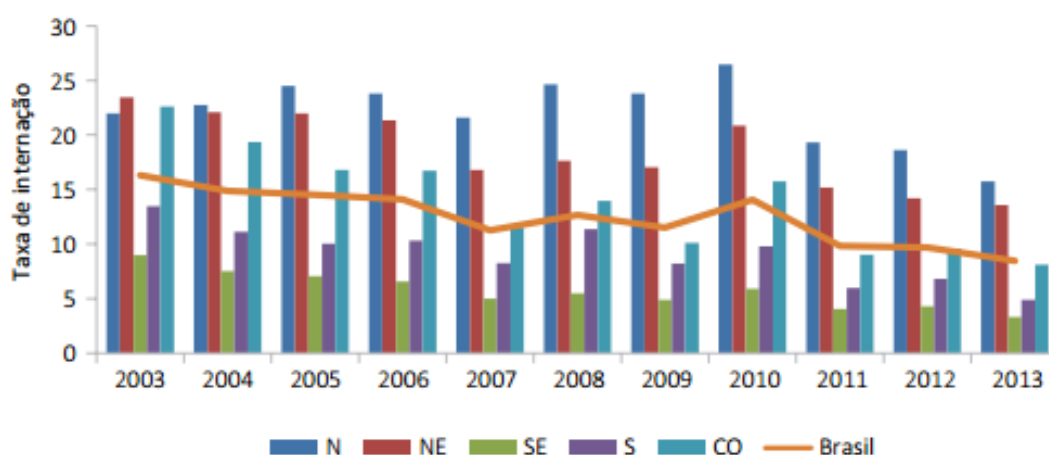


GRÁFICO 3. TAXA DE INTERNAÇÃO POR DIARREIA AGUDA (DDA), EM MENORES DE 5 ANOS, POR MIL HABITANTES NO BRASIL E NAS REGIÕES, DE 2003 A 2013.  
FONTE: MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2015.

A implantação de sistemas públicos de água tratada e esgoto, associado à maior promoção de medidas que ofertam ações básicas de saúde, auxiliou para que os casos de diarreia e de outras doenças infecciosas fossem diminuindo ao longo dos anos. Contudo, ainda há níveis deficitários de cobertura de abastecimento de água potável e saneamento. A falta de rede de esgotos e alternativas para a deposição de dejetos, em áreas rurais e periferias urbanas, tem como consequência a proliferação de contaminantes e a ocorrência de agravos à saúde, como surtos de diarreia, hepatite A e febre tifoide (CVE/CCD, 2009; BRASIL, 2015).

De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) de 2008, entre os anos de 1989 e 2008, houve um aumento de 3,5% no número de municípios atendidos por redes de abastecimento de água, entretanto, ainda ocorre no país a distribuição sem tratamento, situação muito frequente em regiões do Norte (Gráfico 4), em que cerca de 26% da população, até então, não tinha acesso à água tratada (IBGE, 2010).

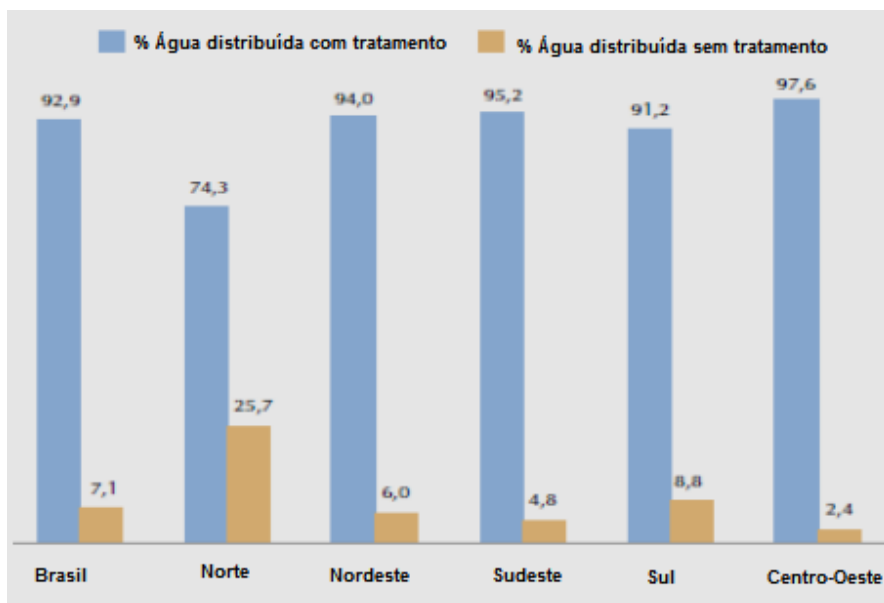


GRÁFICO 4: PROPORÇÃO DO VOLUME DE ÁGUA DISTRIBUÍDA POR DIA, TRATADA E SEM TRATAMENTO, NAS REGIÕES DO BRASIL NO ANO DE 2008.

FONTE: Adaptado de IBGE, 2010.

Ainda no Brasil, de acordo com relatório do Boletim Epidemiológico das Hepatites Virais de 2012 publicado pelo MS, a taxa de incidência de hepatite A começou a diminuir a partir de 2006, quando foram registrados 9,1 casos por 100 mil habitantes, já em 2010 essa taxa caiu para 3,6 por 100 mil habitantes, verificando-se maior incidência entre crianças menores de 13 anos (BRASIL, 2010; 2012). Como apresentado no Gráfico 5, as regiões Norte e Nordeste, assim como observado para a incidência de diarreia, ainda são as que apresentam as maiores taxas de internação da doença no país.

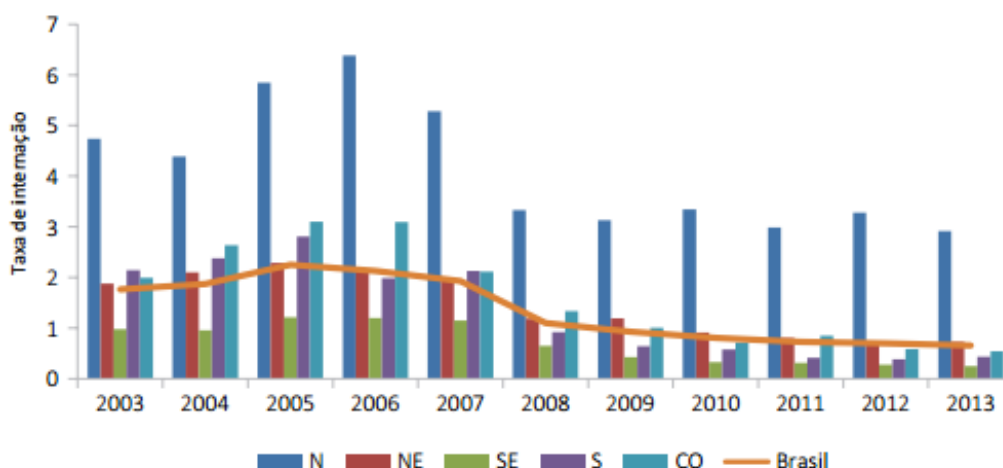


GRÁFICO 5: TAXA DE INTERNAÇÃO POR HEPATITE A, POR 100 MIL HABITANTES, NO BRASIL E NAS REGIÕES, DE 2003 A 2013.

FONTE: MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2015.

Conexo a esses dados, a OMS realiza inúmeras pesquisas referentes ao perfil da qualidade da saúde em todos os continentes. O catálogo de “Estatísticas da Saúde Mundial” relacionou a porcentagem da população mundial com acesso a saneamento básico em 2016 (Gráfico 6) e a relação da população com acesso à fonte de água potável e saneamento (Gráfico 7) nos anos de 1991 e 2012.

Ambas ilustram melhorias em todas as regiões avaliadas, principalmente no Sudeste Asiático (SEAR) e no Pacífico Ocidental (WPR), onde foram observadas melhorias superiores a 20 % entre a década de 90 e o ano de 2016, contudo, a meta para de saneamento para os países da África (AFR) e o Sudeste Asiático ainda se encontram longe da meta global estipulada pela OMS (BACH, 2014).

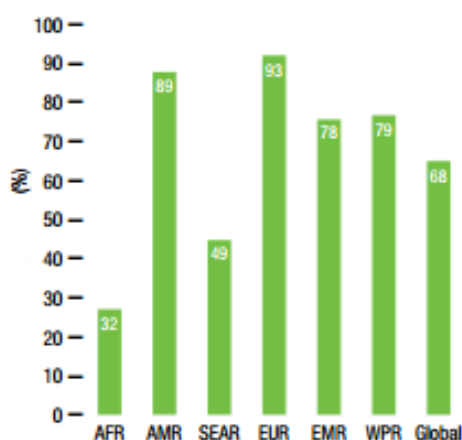


GRÁFICO 6: PROPORÇÃO DA POPULAÇÃO COM ACESSO A SANEAMENTO BÁSICO EM 2015; AFR = ÁFRICA, AMR = AMÉRICA, SEAR = SUDESTE ASIÁTICO, EUR = EUROPA, EMR = MEDITERRÂNEO ORIENTAL, WPR = PACÍFICO OCIDENTAL.

FONTE: Adaptado de WHO, 2016.

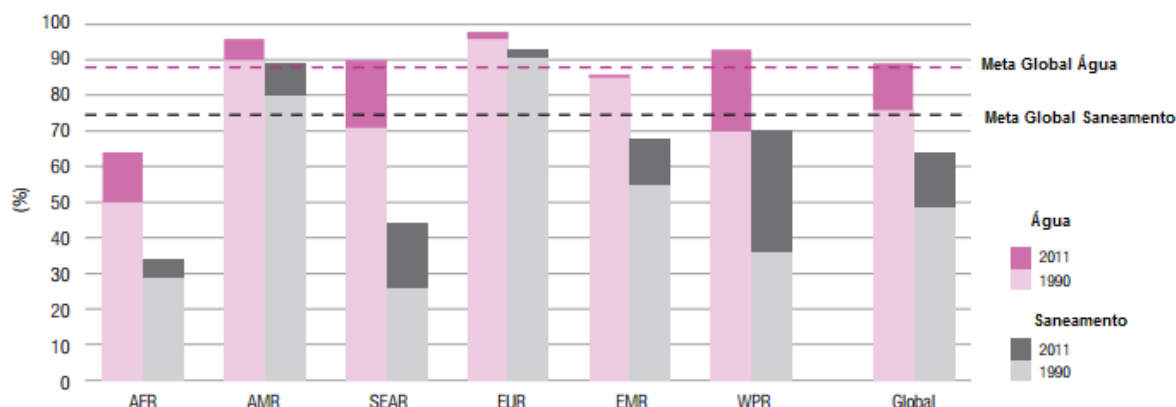


GRÁFICO 7. PROPORÇÃO DA POPULAÇÃO COM ACESSO À ÁGUA POTÁVEL E SANEAMENTO BÁSICO NO ANO DE 1991 E 2012; AFR = ÁFRICA, AMR = AMÉRICA, SEAR = SUDESTE ASIÁTICO, EUR = EUROPA, EMR = MEDITERRÂNEO ORIENTAL, WPR = PACÍFICO OCIDENTAL. FONTE: Adaptado de WHO, 2013.

### 3.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO

É função das Estações de Tratamento de Água (ETA) transformar a água imprópria para o consumo em um produto potável e adequado dentro dos padrões conforme legislação específica. No Brasil é a Portaria nº 2.914/2011, que *“estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências”* (BRASIL, 2011). Além disso, o Decreto nº 5440/2005 também institui normas e procedimentos sobre o controle de qualidade da água fornecida pelos sistemas de abastecimento e *“... meios para divulgação da informação ao consumidor quanto à qualidade da água que este venha a consumir”*. Dessa forma, anualmente é lançado o “Relatório Anual da Qualidade da Água”, permitindo aos cidadãos acesso aos dados relativos à qualidade da água tratada e distribuída (COMUSA).

Estima-se que cerca de 96% da população urbana mundial tem acesso à canalização de água, contra 84% da população rural onde ainda se concentra o maior percentual da população que não tem acesso à rede de abastecimento de água potável (TRATA BRASIL, 2015). Mais de 80% da água usada no mundo não é coletada e nem tratada, mais de 90% desse percentual encontra-se nos países em desenvolvimento (TRATA BRASIL, 2015). Apesar da meta estabelecida pela ONU para redução de pessoas que não tem acesso à água tratada ter sido atingida em 2010 (quando mais de 2,6 bilhões de pessoas passaram a ter acesso à água

tratada) há no mundo, mais de 633 milhões de pessoas que ainda não tem acesso a uma fonte de água potável (TRATA BRASIL, 2015).

No Brasil, avalia-se que apenas 82,5% da população é atendida com o abastecimento de água tratada, ou seja, aproximadamente 35 milhões de brasileiros não tem acesso a esse serviço básico, sendo a região a Sudeste a que apresenta maior representação quanto a percentagem de população atendida, cerca de 92% da população, em contrapartida, a região Norte é a que mais sofre, com um índice de abastecimento pouco maior que 54% (Brasil, 2014; TRATA BRASIL, 2015). No Paraná, quase 92% da população tem acesso à água potável (BRASIL, 2014; TRATA BRASIL, 2015).

As deficiências no sistema de fornecimento de água ainda provocam sérios danos à saúde da população mundial, aproximadamente 3,5 milhões de pessoas morrem por problemas relacionados ao fornecimento inadequado da água - 1,5 milhões de crianças menores de 5 anos ainda morrem por ano em decorrência desse problema (TRATA BRASIL, 2015).

Alguns dos principais micro-organismos patogênicos causadores de doenças de veiculação hídrica e sua respectiva resistência ao processo de cloração são apresentados na Tabela 2. Ainda em relação às deficiências encontradas no setor de fornecimento de água no território brasileiro, em 2007, em relatório lançado pela Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), já atribuía o déficit ao mau estado das instalações de abastecimento, tais como falta de manutenção adequada e deficiências no projeto das mesmas (BACH, 2014).

TABELA 2: ALGUNS DOS PRINCIPAIS ORGANISMOS PATOGÊNICOS DE VEICULAÇÃO HÍDRICA, SUA PERSISTÊNCIA NA ÁGUA E RESISTÊNCIA AO CLORO.

<b>Organismos Patogênicos de Veiculação Hídrica e sua Resistência ao Cloro</b>		
<b>Agente Patogênico</b>	<b>Resistência ao cloro <sup>(1)</sup></b>	<b>Persistência na água <sup>(2)</sup></b>
<b>Bactéria</b>		
<i>Escherichia coli</i>	Baixa	Moderada
<i>Vibrio cholerae</i>	Baixa	Breve

<i>Salmonella typhii</i>	Baixa	Moderada
<b>Vírus</b>		
<i>Adenovírus</i>	Moderada	Desconhecida
<i>Enterovírus</i>	Moderada	Prolongada
<i>Hepatite A</i>	Moderada	Desconhecida
<b>Protozoário</b>		
<i>Entamoeba hystolitica</i>	Moderada	Moderada
<i>Giardia lamblia</i>	Moderada	Moderada
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Moderada	Prolongada

(1) Quando a fase infecciosa se encontra em estado livre na água tratada com doses e tempos de contato tradicionais. Resistência moderada, o agente pode não acabar completamente destruído; resistência baixa, o agente acaba completamente destruído.

(2) Período de detecção da fase infecciosa na água a 20 °C: breve, até uma semana; moderada, de uma semana a um mês; prolongada, mais de um mês.

FONTE: Adaptado de BACH, 2014.

### 3.4 TRATAMENTO DA ÁGUA

A cada ano as águas superficiais e subterrâneas vêm sendo contaminadas com resíduos provenientes de efluentes industriais, pesticidas e dejetos domésticos (TOMINAGA *et al.*, 1999; BRACHO *et al.*, 2009; DOS SANTOS *et al.*, 2011; BACH, 2014). Uma vez contaminada, a água pode vir a passar por uma gama de transformações físicas e químicas por meio da associação com outros compostos químicos, o que pode acarretar na diminuição ou acentuação da sua toxicidade aos seres vivos e ao meio ambiente (TOMINAGA *et al.*, 1999).

A definição de saneamento básico brasileira é estabelecida com base na Lei 11.445 de 05 de janeiro de 2007, a qual estabelece saneamento básico como “... o conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais de abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos e, drenagem e manejo das águas pluviais urbanas” (ACHON, 2008). É dentro deste

conjunto de sistemas que se insere o Sistema de Abastecimento de Água (SAA), o qual irá englobar a captação de água, o tratamento pelas ETA, a distribuição e redes domiciliares de água tratada (ACHON, 2008).

Os processos de desinfecção são imprescindíveis para o fornecimento de água potável e de qualidade, tendo como objetivo a destruição ou inativação de organismos patogênicos, nocivos e indesejáveis à saúde (Meyer, 1994; Tominaga et al., 1999, WHO, 2008; BRACHO et al., 2009; DOS SANTOS *et al.*, 2011; BACH, 2014). A persistência desses na água é dependente de fatores ecológicos, fisiológicos e morfológicos que vão desde temperatura e pH, até turbidez, oxigênio e nutrientes que vem a encontrar no ambiente em questão. Em virtude disso, as características da água a ser tratada são muito influentes no processo de desinfecção (cloração) (MEYER, 1994).

Em via de regra o processo de tratamento e desinfecção da água nas ETA se dá gradativamente, ocorrendo em etapas: físicas, químicas e bioquímicas. Convencionalmente, são as etapas de sedimentação, coagulação e filtração que removem parte dos organismos patogênicos presentes na água (MEYER, 1994).

Geralmente as ETA adotam as seguintes etapas para o tratamento da água como esquematizado na Figura 2:

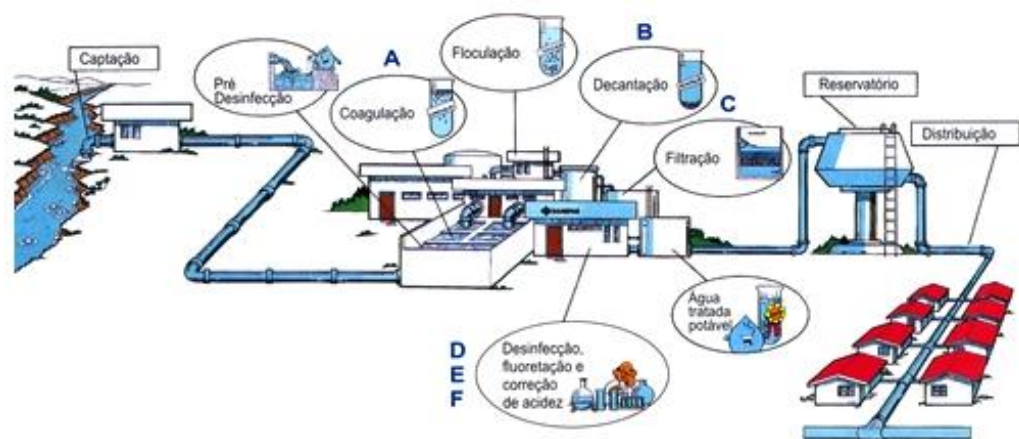


FIGURA 2. INSTALAÇÕES DE UMA ETA DO TIPO CONVENCIONAL ADMINISTRADA PELA COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ – SANEPAR  
FONTE: SANEPAR

- **Captação**: esta primeira etapa consiste do apresamento da água em sua forma bruta a partir de nascentes de rios, ou poços subterrâneos, e posteriormente direcionada por meio de enormes tubulações para as ETA;

➤ **Clarificação:** é o nome dado ao processo que consiste na manutenção das condições físico-químicas da água, no qual as partículas sólidas suspensas na água são removidas via sedimentação. Concomitante a isso, as cargas negativas das partículas em suspensão são neutralizadas, a fim de proporcionar a aglutinação das mesmas, tornando maior o seu tamanho e remoção. É uma etapa compreendida pelas operações de coagulação, floculação, decantação e filtração, descritas a seguir (FRANCISCO *et al.*, 2011):

- **Coagulação <sup>(A)</sup>:** etapa indispensável à remoção satisfatória das partículas e outros contaminantes, responsáveis pela turbidez, cor, odor e sabor nas águas para abastecimento. No primeiro tanque da ETA, a água recebe uma determinada quantidade de coagulante, o qual tem como finalidade aglomerar as partículas sólidas que se depositam na água como a argila (MEYER, 1994). É considerada uma das etapas mais importantes que compõe as ETA, em razão da necessidade de desestabilização química das partículas contidas nas águas brutas, para a posterior aglutinação e sedimentação nas unidades de floculação e decantação, respectivamente, também apresenta um grande significado na remoção de matéria orgânica, o que vai acarretar em menor produção de compostos THMs. Qualquer falha durante esta etapa pode introduzir sérios impacto na eficiência do processo de desinfecção devido ao aumento da carga microbiana no sistema de distribuição (MEYER, 1994; WHO, 2008; FRANCISCO *et al.*, 2011). Os principais agentes coagulantes utilizados estão ilustrados no Quadro 1:

QUADRO 1. ALGUNS AGENTES COAGULANTES E FLOCULANTES USUALMENTE UTILIZADOS NO TRATAMENTO DA ÁGUA

Coagulante ou Floculante	Função
Sulfato de Alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Cátions polivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , etc.) neutralizam as cargas elétricas das partículas suspensas e os hidróxidos metálicos, ao adsorverem os particulados, geram uma
Policloreto de Alumínio PAC	
Cloreto Férrico $\text{FeCl}_3$	



Sulfato Ferroso $\text{FeSO}_4$	floculação parcial.
Hidróxido de Cálcio $\text{Ca(OH)}_2$	Usualmente utilizado como um agente controlador de pH. Os íons de cálcio também atuam como agentes de neutralização das cargas superficiais, funcionando como um coagulante inorgânico.

FONTE: Adaptado de KURITA, 2010.

- **Floculação**: a água é encaminhada a tanques de concreto que a colocam em movimento. A movimentação da água provoca a aglutinação das partículas em flocos maiores, é um processo rápido que depende essencialmente da temperatura e do pH do meio (MEYER, 1994). Nesta etapa não ocorre remoção de impurezas, e sim apenas a disposição da água que será encaminhada para decantadores ou filtros da estação, através do aumento das partículas (FRANCISCO *et al.*, 2011);
- **Decantação** <sup>(B)</sup>: a água, distribuída em outros tanques repousa (ACHON, 2008). Por ação da gravidade, os flocos com as impurezas e partículas ficam depositados no fundo dos tanques, separando-se do líquido (FRANCISCO *et al.* 2011);
- **Filtração** <sup>(C)</sup>: decantada, a água passa por filtros formados por carvão, areia e pedras. Nessa etapa é concluída a limpeza física da água, uma vez que as menores impurezas ficam retidas nos filtros e até mesmo parte da carga bacteriana. É considerado o processo final de remoção de impurezas, e o responsável pela produção de água com qualidade condizendo com o padrão de potabilidade segundo os padrões da OMS (MEYER, 1994). Quando captada de fontes superficiais, essa etapa é obrigatória antes da desinfecção para redução da turbidez, ou seja: retirar parte dos patógenos e exigir menos da desinfecção (FERREIRA JÚNIOR, 2002);

- **Desinfecção**<sup>(D, E, F)</sup>: a adição de agentes físicos e químicos (FRANCISCO *et al.*, 2011). Dentre os agentes físicos que podem ser empregados cita-se: a luz solar, o calor e a radiação ultravioleta. Já entre os agentes químicos é comum a utilização de cloro ( $\text{Cl}_2$ ), as cloraminas, o ozônio ( $\text{O}_3$ ), entre outros para eliminar micro-organismos patogênicos (MEYER, 1994; PAIM *et al.*, 2007; FRANCISCO *et al.*, 2011; ALI *et al.*, 2014). Após esta etapa, a água deve conter um teor mínimo de cloro de 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede de distribuição (ACHON, 2008) e máximo de 5 mg/L (BACH, 2014) ;
- **Fluoretação**<sup>(D, E, F)</sup>: ainda de acordo com padrões da OMS, nesta fase é acrescentada à água o elemento flúor com a finalidade de prevenir a decomposição do esmalte dos dentes (MEYER, 1994; FRANCISCO *et al.*, 2011);
- **Correção de pH**<sup>(D, E, F)</sup>: por fim, a água recebe uma certa quantidade de cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ou carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) que servirá para corrigir a alcalinidade da água, e preserva a rede de encanamento de distribuição de sofrer futuras corrosões. A água tratada deve ter seu pH estabilizado dentro da faixa de valores de 6 e 9,5 nas redes de distribuição (ACHON, 2008).

Outros fatores físicos também influenciam muito o caráter químico da água, por exemplo, a temperatura do meio, uma vez que diferentes compostos tendem a se comportar de formas distintas perante temperaturas mais elevadas ou baixas. Geralmente, temperaturas elevadas tendem a favorecer a ação desinfetante. Associado a este parâmetro, é importante que o agente químico a ser utilizado seja igualmente disperso na água (por meio de agitação), a fim de se garantir a concentração uniforme do mesmo (MEYER, 1994).

Um bom agente desinfetante deve reunir as seguintes características (MEYER, 1994; TOMINAGA *et al.*, 1999, LOURENÇÃO, 2009; FRANCISCO *et al.*, 2011):

- Capacidade de inativar e/ou destruir, em tempo hábil, os organismos patogênicos na quantidade e condições encontrados na água;
- Ser atóxico para o homem e animais e meio ambiente;
- Não contaminar a água com odor e gosto prejudiciais ao consumo;
- Ser de custo e utilização razoáveis, além de prover segurança e facilidade no: transporte, armazenamento, manuseio e aplicação;
- A mensuração da concentração do agente deve ser determinada de maneira rápida e fácil durante e após o tratamento;
- Deve produzir concentrações residuais resistentes na água, funcionando como barreira sanitária contra eventuais recontaminações antes do uso.

Por conseguinte, as ETA devem comprometer-se não apenas com o processo de desinfecção, mas sim com os processos que compõem as etapas: antes do tratamento, durante o tratamento (quanto ao consumo de produtos químicos, o controle operacional e geração de resíduos), e após o tratamento em termos de qualidade da água tratada, análise de resíduos gerados e seu destino final (WHO, 2008; ACHON, 2008; FRANCISCO *et al.*, 2011).

O importante é que, ao final do processo, a qualidade da água esteja de acordo com os Padrões de Potabilidade da água distribuída em território nacional, fixados pelo Ministério da Saúde por meio da Portaria nº 2.914/2011, como exemplificados nos Quadros 2 e 3 os quais remetem às amostras de coliformes fecais e da bactéria *Escherichia coli* presentes nas análises e seus valores máximos permitidos e a Tabela 3, que ilustra as concentrações máximas permitidas de agentes desinfetantes e subprodutos da desinfecção presentes na água tratada (BRASIL, 2011).

QUADRO 2. PADRÃO MICROBIOLÓGICO DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO ESTABELECIDO PELA PORTARIA Nº 2.914/2011 DO MINISTÉRIO DA SAÚDE

Tipo de água		Parâmetro		Valor máximo permitido
Água para o consumo humano		<i>Escherichia coli</i> <sup>(1)</sup>		Ausência em 100 mL
Água tratada	Na saída do tratamento	Coliformes totais <sup>(2)</sup>		Ausência em 100 mL
		<i>Escherichia coli</i>		Ausência em 100 mL
	No sistema de		Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem	Apenas uma amostra, entre as examinadas no mês, poderá apresentar

	distribuição (reservatórios e rede)	Coliformes totais <sup>(3)</sup>	menos de 20.000 hab.	resultado positivo
			Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem a partir de 20.000 hab.	Ausência em 100 mL em 95% das amostras examinadas no mês

(1) Indicador de contaminação fecal

(2) Indicador de eficiência de tratamento

(3) Indicador de integridade do sistema de distribuição (reservatório e rede)

FONTE: Adaptado de MINISTÉRIO DA SAÚDE - Anexo I

QUADRO 3. NÚMERO MÍNIMO DE AMOSTRAS MENSAIS PARA O CONTROLE DA QUALIDADE DA ÁGUA DE SISTEMA DE ABASTECIMENTO, PARA FINS DE ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS, EM FUNÇÃO DA POPULAÇÃO ABASTECIDA, ESTABELECIDO PELA PORTARIA Nº 2.914/2011 DO MINISTÉRIO DA SAÚDE

Parâmetro	Saída do tratamento (nº de amostras por unidade de tratamento)	Sistema de distribuição (reservatórios e rede)			
		População abastecida			
Coliformes totais	Duas amostras semanais <sup>(1)</sup>	< 5.000 hab.	5.000 a 20.000 hab.	20.000 a 250.000 hab.	> 250.000 hab.
<i>Escherichia coli</i>			1 para cada 500 hab.	30 + ( 1 para cada 2.000 hab.)	105 + (1 para cada 5.000 hab.) <sup>(2)</sup>

(1) Recomenda-se 4 amostras semanais

(2) Máximo de 1.000

FONTE: Adaptado de MINISTÉRIO DA SAÚDE - Anexo XIV

TABELA 3. PADRÃO DE POTABILIDADE PARA DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO

Substância	Valor Máximo Permitido (mg/L)
Ácidos haloacéticos totais	0,08
Bromato	0,01
Clorito	1
Cloro residual livre	5
Cloraminas totais	4,0

2,4,6 Triclorofenol	0,2
---------------------	-----

Trihalometanos totais (THM)	0,1
--------------------------------	-----

---

FONTE: Adaptado de MINISTÉRIO DA SAÚDE – Anexo VII (2011)

É importante o controle minucioso de todas as etapas de tratamento da água, uma vez que se esses processos falharem continuamente, ou forem negligenciados, somente uma etapa de supercloração será eficaz para a desinfecção das águas o que, por consequência, pode vir a gerar subprodutos tóxicos e sabor e odores desagradáveis oriundos desta última etapa (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

#### 3.4.1 Turbidez

Turbidez pode ser definida como: “o resultado da determinação do espalhamento e da absorção da luz pelo material sólido em suspensão” (FERREIRA JÚNIOR, 2002). Este parâmetro está diretamente associado aos padrões de eficiência da desinfecção, já que muitos organismos indicadores patogênicos estão conexos a matéria orgânica e inorgânica que compõem a turbidez (FERREIRA JÚNIOR, 2002). Consequentemente, a turbidez faz parte das regulamentações de água potável sendo os resultados da análise de turbidez expressos em Unidades de Turbidez Nefelométricas (NTU) ou Unidades de Turbidez de Formazina<sup>1</sup> (FTU) (JÚNIOR, 2013). As amostras que se apresentarem pouco translúcidas irão indicar valores de turbidez elevados (FERREIRA JÚNIOR, 2002; JÚNIOR, 2013).

De acordo com a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, estabelecida pela Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, é limitado o valor máximo de 1 NTU na saída da ETA e até 5 NTU na água tratada encontrada nas redes de distribuição (BRASIL, 2011). A desinfecção final terá maior eficácia quando a água for submetida previamente a um tratamento para remoção da turbidez (FERREIRA JÚNIOR, 2002).

---

<sup>1</sup> polímero usado como referência primária no ensaio de turbidez.

### 3.4.2 Matéria Orgânica Natural

Uma das etapas mais importantes e parâmetro a ser monitorado durante o processo de potabilização é a concentração de matéria orgânica natural (MON) presente nas águas. Na água, a MON é caracterizada por uma complexa mistura heterogênea de diferentes propriedades químicas, ricos em carbono orgânico: uma fração de substâncias húmicas e outra de não-húmicas (carboidratos, gorduras e hidrocarbonetos) (ROSALÉM, 2007; MANAHAN, 2010; RAMOS, 2010; SANT'ANNA JÚNIOR, 2013; BACH, 2014).

É devida a heterogeneidade de sua estrutura a importância do monitoramento da MON durante os processos de desinfecção da água, visto que ela, em função de sua estrutura pode reagir com os desinfetantes e gerar produtos indesejáveis, além de que sua presença também tem sido relacionada à corrosão em sistemas de distribuição (HELLER & DE PÁDUA, 2006; MANAHAN, 2010; BACH, 2014; DE JULIO *et al.*, 2005).

As substâncias húmicas (SH), cujas cores variam do marrom escuro ao preto são os exemplos mais conhecidos de MON, formados da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais, e da atividade de síntese de micro-organismos (SLOBODA *et al.*, 2009; MANAHAN, 2010; RAMOS, 2010; BACH, 2014). A presença destas substâncias tende a gerar turvação na água e a aumentar os teores de matéria orgânica dissolvida e particulada na água superficial que é captada para abastecimento, o que pode resultar em formação de subprodutos clorados indesejáveis ou subprodutos de degradação (SPD) (SLOBODA *et al.*, 2009; BACH, 2014).

Podem ser divididas em três grupos, de acordo com a sua solubilidade em água em função do pH: a fração insolúvel na água, independente da faixa de pH (humina); fração solúvel em toda faixa de pH (ácidos fúlvicos); e fração solúvel em pH alcalino e insolúvel em pH abaixo de 2 (ácidos húmicos) (SLOBODA *et al.*, 2009; BACH, 2014).

A importância das substâncias húmicas também está ligada ao seu importante papel na atenuação do pH alto e no *“transporte de espécies solúveis e insolúveis em água, e na redução de toxicidade de alguns metais como Cu<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> para organismos aquáticos como os peixes”* (ROSALÉM, 2007).

Ainda que a sua estrutura não tenha sido elucidada por completo o tamanho e os diferentes grupos funcionais presentes em cada fração dessas substâncias podem explicar os distintos comportamentos de solubilidade destes compostos em água (SLOBODA *et al.*, 2009; RAMOS, 2010; BACH, 2014). Em virtude disso, pode-se compreender melhor a dificuldade em remover as SH durante o processo convencional de potabilização da água, as quais podem permanecer no líquido como possíveis precursoras na formação de subprodutos de desinfecção (DE JULIO *et al.*, 2005; BACH, 2014). As Figura 3 e 4 representam as hipotéticas estruturas das moléculas de ácidos fúlvico e húmico (ROSALÉM, 2007; MANAHAN, 2010).

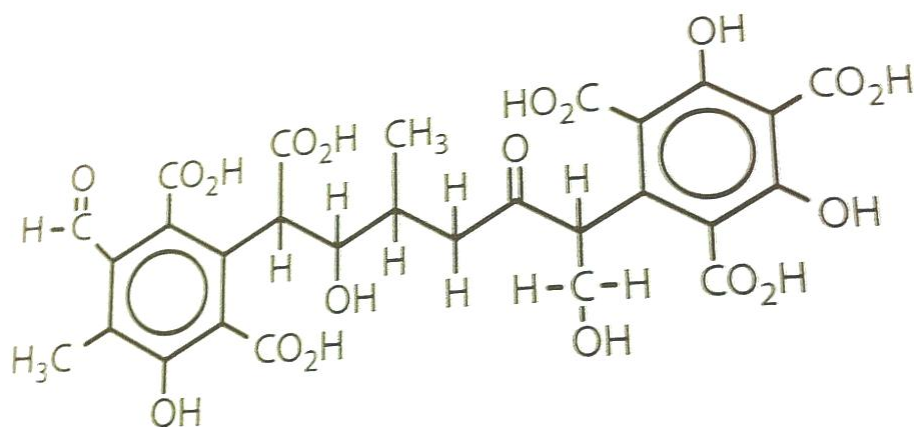


FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO HIPOTÉTICA DA MOLÉCULA DE ÁCIDO FÚLVICO ( $C_{20}H_{15}(CO_2H)_6(OH)_5(CO)_2$ ).  
 FONTE: Extraído de MANAHAN, 2010.

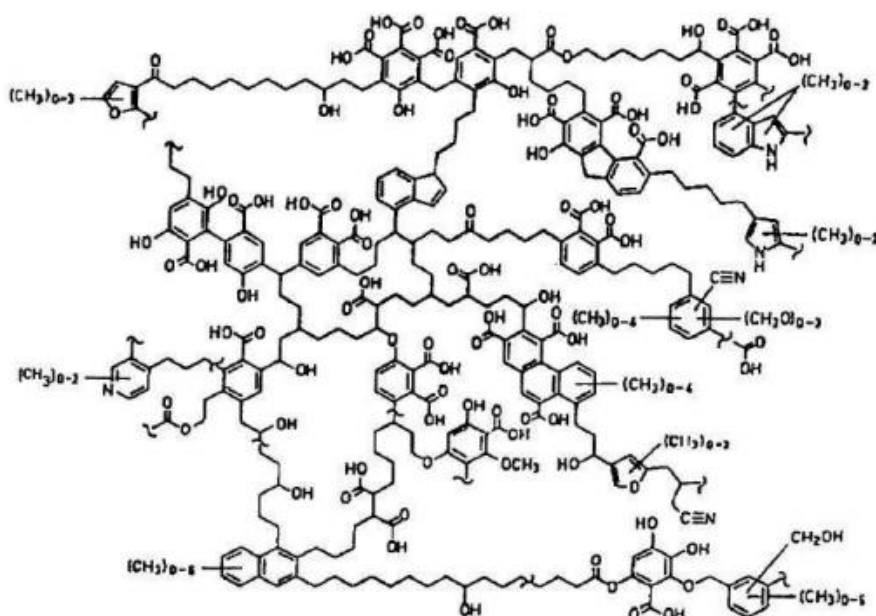


FIGURA 4: Estrutura de um ácido húmico apresentada por Schulten.

Fonte: ROSALÉM, 2007.

A presença ou ausência das SH no ecossistema também pode ter efeitos importantes na eficácia do efeito da radiação solar na degradação de outras moléculas orgânicas, tais como pesticidas presentes em quantidades residuais na água, já que as SH causar um efeito de blindagem sobre a presença dos pesticidas e evitar a destruição dos mesmos no ambiente natural (MANAHAN, 2010).

A MON de águas superficiais pode ser removida por diferentes processos, tais como: coagulação, utilização de membranas (microfiltração, ultrafiltração, etc.), osmose reversa, carvão ativado, etc (SLOBODA *et al.*, 2009; RAMOS, 2010). A remoção da MON ainda vem sendo encarada como “*a melhor estratégia para minimizar a formação de sub-produtos da desinfecção da água*” (PEIXOTO & CHENG, sd).

### 3.4.3 Cloração

O cloro é produzido em larga escala e amplamente utilizado no âmbito doméstico, agrícola e industrial como um importante, se não o principal, agente desinfetante e oxidante no tratamento da água (WHO, 2008; LOURENÇÃO, 2014).

O processo de desinfecção da água ainda mais utilizado no mundo é o de cloração, por ser um método relativamente barato, e por ser capaz de fornecer água com um poder residual de desinfecção, durante seu armazenamento e fornecimento, promovendo o controle químico-biológico da água (ROSALÉM, 2007; WHO, 2008; BAIRD, 2011; LOURENÇÃO, 2014; DOMÍNGUEZ-TELLO *et al.*, 2015). No Brasil, a utilização do cloro como agente desinfetante de águas se iniciou em 1926 (ROSALÉM, 2007).

Sua ação germicida elimina e controla o crescimento de agentes patogênicos presentes na água tais quais: bactérias, protozoários como a *Giardia*, além de ser razoavelmente eficiente em inativar alguns tipos de vírus, enquanto que seu controle químico fica encarregado de eliminar os compostos nitrogenados e a amônia que podem prover um sabor desagradável e prejudicar o processo de desinfecção (BRASIL, 2006; WHO, 2008; BACH, 2014; PERÚ, 2014).

Utilizado inicialmente na forma de hipoclorito de sódio (NaOCl), o cloro tem como objetivo, além da desinfecção, a oxidação da água (alteração das



características da água), já que ele e seus compostos são fortes agentes oxidantes (ALVARADO *et al.*, 2007).

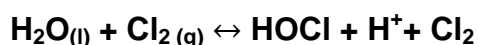
Koch em 1881 demonstrou que pequenas concentrações de que hipoclorito destruíam bactérias e que a morte da célula bacteriana era resultado da reação química do ácido com uma enzima (triosefosfato dihidrogenase) essencial na atividade da respiração celular (MEYER, 1994; ALVARADO *et al.*, 2007; PERÚ, 2014). O ácido seria o responsável por causar significativas alterações físicas, químicas e bioquímicas à parede celular das bactérias, promovendo o rompimento da parede e, conseqüentemente, provocando o extravasamento de proteínas, ácidos nucleicos e potássio, essenciais ao processo de respiração celular e o transporte ativo da célula (BRASIL, 2006; ALVARADO *et al.*, 2007; LOURENÇÃO, 2009; PERÚ, 2014).

Quando isolada esta enzima também era oxidada por outros agentes que não fossem o cloro, fato que não ocorria com a enzima de células intactas. A partir desta observação, notou-se que a facilidade com que o desinfetante penetrasse a célula era um fator importante (MEYER, 1994).

Hoje se pode dizer então que a eficiência do ácido hipocloroso como agente desinfetante em relação a outras formas de cloro é creditada à sua forte capacidade de oxidação, mas também ao pequeno tamanho de sua molécula e sua neutralidade elétrica (ao contrário do íon hipoclorito, carregado negativamente), que permitem sua rápida inserção nas células (MEYER, 1994; BAIRD, 2011).

Nas ETA a legislação brasileira vigente recomenda como mínima, a dose de 0,2 mg/L de cloro na água durante o processo de desinfecção e 5 mg/L como concentração máxima de cloro residual na água destinada ao abastecimento (DOS SANTOS *et al.*, 2011; BACH, 2014). Também é importante salientar que esta etapa ocorra em pH menor que 8 e que o tempo mínimo de contato entre água e cloro seja de pelo menos 30 minutos (ACHON, 2008; NOGUEIRA, 2011).

Em água pura, o cloro na forma gasosa (Cl<sub>2</sub>) forma o ácido hipocloroso, na temperatura ambiente conforme a reação abaixo (MEYER, 1994; ROSALÉM, 2007; WHO, 2008; BAIRD, 2011):



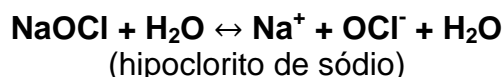
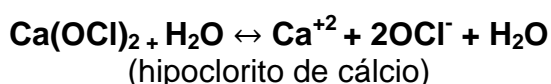
A reação desloca-se para a direita, quando o pH do meio estiver acima de 4,0 (ROSALÉM, 2007). Assim, a ação desinfetante e oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso (HOCl) que dissocia-se em íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>) (MEYER, 1994; MARMO, 2005; ROSALÉM, 2007; WHO, 2008; BAIRD, 2011):



Genericamente, a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, ao contrário, sua velocidade de reação tende a aumentar com a elevação da temperatura. As águas de abastecimento apresentam valores de pH entre 5 e 10 em que o HOCl e sua forma dissociada, o OCl<sup>-</sup>, estão mais presentes (MEYER, 1994; LOURENÇÃO, 2009).

É o íon hipoclorito quem também estabelece certo equilíbrio com os íons de hidrogênio, dependendo do pH. Uma parte do cloro disponível reage a com água para formar: ácido hipocloroso, íons hipoclorito e ácido clorídrico. É o ácido clorídrico formado que irá interagir com a alcalinidade da água, reduzindo-a e alterando o pH e influenciando diretamente no grau de dissociação do ácido hipocloroso.

O cloro também pode ser aplicado sob as formas de hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)<sub>2</sub>) ou hipoclorito de sódio (NaOCl), que, em contato com a água, ionizam-se (MEYER, 1994; ROSALÉM, 2007):



Além do cloro aplicado em diferentes formas, podem residir na água: amônia ou outros compostos amoniacais. Quando estes interagem com o cloro, são formados outros compostos clorados ativos, as cloraminas (MEYER, 1994; BAIRD, 2011; DOMÍNGUEZ-TELLO *et al.*, 2015). Sob a forma de ácido hipocloroso, o cloro combinado com a amônia na água pode resultar em: monocloramina (NH<sub>2</sub>Cl), dicloramina (NHCl<sub>2</sub>) e tricloramina (NCl<sub>3</sub>). Dentre estas, a dicloramina é que apresenta o maior efeito bactericida (MEYER, 1994; BAIRD, 2011).

É crucial que a água clorada sofre a adição de compostos de amônia. As cloraminas que são formadas durante a distribuição da água tratada funcionam como uma fonte secundária de cloro (por serem mais estáveis do que a molécula de cloro residual livre) perante outras possíveis substâncias oxidáveis que venham a surgir na rede e provocar recontaminação, além de poderem minimizar a formação de compostos organoclorados (MEYER, 1994; HELLER & DE PÁDUA, 2006; BAIRD, 2011).

### 3.5 TRIHALOMETANOS

O problema mais generalizado da cloração de água reside na produção de trihalometanos (THMs), uma vez que a reação entre o cloro e as matérias orgânicas dissolvidas na água pode levar a formação desses compostos que apresentam em sua estrutura molecular ( $\text{CHX}_3$ ) um átomo de carbono, um átomo de hidrogênio e três átomos de halogênios – iguais ou diferentes (MEYER, 1994; TOMINAGA, 1999; PAIM *et al.*, 2007; BAIRD, 2011; BACH, 2014).

Os compostos triclorometano (clorofórmio), bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano (bromofórmio) ilustrados na Figura 3, são os que têm concentração mais significativa em água potável e, portanto, quando referenciados os THMs na realidade estão sendo mencionados os quatro compostos citados (MEYER, 1994; MARMO, 2005; PAIM *et al.*, 2007; BACH, 2014).

A relação entre o uso de cloro nas ETA, suas reações com os compostos orgânicos presentes na água e a formação de compostos que o podem causar efeitos nocivos sobre a saúde humana foi estudada pela primeira vez por Harris, na década de 70, possibilitando a outros pesquisadores nas décadas posteriores o início de estudos que poderiam correlacionar o a qualidade da água tratada distribuída à comunidade e o câncer (MEYER, 1994; C3 & C4, 2003; BACH, 2014; BOND *et al.*, 2014).

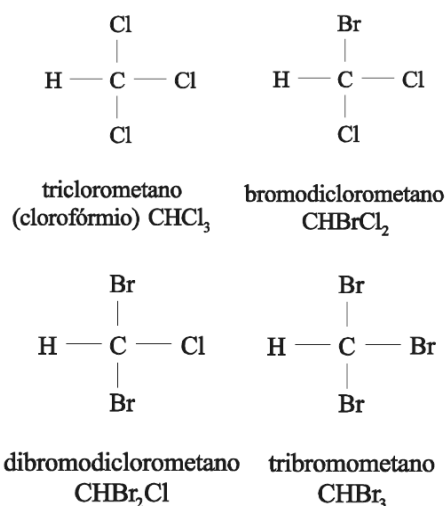
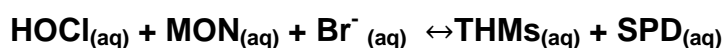


FIGURA 3. OS COMPOSTOS TRIHALOMETANOS (THMs).  
Adaptado de MEYER, 1994.

A reação de formação dos THMs inicia quando há o contato entre o cloro (e precursores) e a MON na água sendo influenciada por diferentes variáveis como maior tempo de contato entre os reagentes, temperatura e pH. Quando estas duas últimas variáveis se encontram elevadas tende a crescer a probabilidade de formação de THMs (MEYER, 1994; TOMINAGA, 1999; ROSALÉM, 2007; WHO, 2008; BRACHO *et al.*, 2009; SANTOS & GOUVEIA, 2011; CHOWDHUR, 2013; BACH, 2014; DOMÍNGUEZ-TELLO *et al.*, 2015; VALLEJO-VARGAS *et al.*, 2015).

As concentrações de cloro (principalmente em sua forma livre), ácidos fúlvicos e húmicos em excesso também acarretam em maior formação dos THMs (MEYER, 1994; TOMINAGA, 1999; GOLFINOPOULOSA & ARHONDITSIS, 2002; BRACHO *et al.*, 2009; CHOWDHUR, 2013; BACH, 2014; DOMÍNGUEZ-TELLO *et al.*, 2015).

A formação de THMs pode ser genericamente representada pela reação abaixo (BACH, 2014):



Na década de 70 um estudo de análise de amostras de água provenientes de diversas estações de tratamento realizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* - USEPA) foi capaz de

detectar a presença de vários compostos orgânicos com potencial patogênico (MEYER, 1994).

Como consequência deste estudo, a USEPA, em união com a OMS e a União Europeia, introduziu as primeiras regulamentações para concentração de THMs em água tratada, aconselhando preventivamente, em 1979, o limite máximo permissível para a soma das concentrações dos THMs de 100 µg/L (hoje esse valor é estabelecido em 80 µg/L) na água para o consumo humano (MEYER, 1994; TOMINAGA, 1999; C3 & C4, 2003; BRASIL, 2006; NOGUEIRA, 2011; TELLO *et al.*, 2015; VALLEJO-VARGAS *et al.*, 2015).

Os valores de referência estabelecidos pela OMS para a concentração dos THMs mais frequentes: clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHClBr}_2$ ) e bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) são de 300, 60, 100 e 100 µg/L respectivamente (WHO, 2008; VALLEJO-VARGAS *et al.*, 2015).

No Brasil, foi a Portaria número 36, de 19/01/90, do Ministério da Saúde, quem estabeleceu o valor de 100 µg/L (Tabela 4) para os padrões adequados de potabilidade, o qual passou a vigorar em 23/01/92 (MEYER, 1994; TOMINAGA, 1999; PAIM *et al.*, 2007, BACH, 2014). No Paraná, a Lei Estadual 17.278/12 reduz a concentração máxima permitida de THM totais em 80 µg/L como observado na Tabela 4 (BACH, 2014).

TABELA 4. VALORES GUIA PARA A PRESENÇA DE THM EM ÁGUA POTÁVEL

<b>Concentração Máxima Recomendada de THM na Água Tratada (OMS)</b>	
Clorofórmio	300 µg/L
Bromofórmio	100 µg/L
Dibromoclorometano	100 µg/L
Bromodiclorometano	60 µg/L
<b>Valor Máximo Permitido – Legislação Brasileira</b>	
THM totais	100 µg/L
<b>Valor Máximo Permitido – Legislação Paranaense</b>	
THM totais	80 µg/L

FONTE: Adaptado de BACH, 2014.

No Brasil, Fernicola e Azevedo constataram, já na década de 1980, a presença de THMs em amostras de água bruta, dos reservatórios das estações de tratamento, e em alguns pontos de distribuição de alguns sistemas de abastecimento de água de São Paulo. Nessa análise observaram um aumento nas concentrações de THMs detectados, em função do tempo que a água ficava armazenada (TOMINAGA, 1999; SANTOS & GOUVEIA, 2011).

### 3.5.1 Meios de exposição

A importância no monitoramento de THMs nas redes de distribuição de águas se dá pelo potencial tóxico destes compostos. O clorofórmio e o bromodiclorometano, em documentos elaborados pela OMS em 2008 foram classificados no Grupo 2B pela Agência Internacional de Pesquisas em Câncer, sendo considerados potencialmente cancerígenos para os seres humanos (TOMINAGA, 1999; BRASIL, 2006; CHOWDHUR, 2013; BACH, 2014). Ambos apresentaram resultados positivos em ensaios de carcinogenicidade e genotoxicidade respectivamente, em animais experimentais (TOMINAGA, 1999; WHO, 2008; BRACHO *et al.*, 2009; BACH, 2014).

A literatura já nos apresenta diversos trabalhos científicos que objetivaram avaliar a genotoxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade dos THMs (TOMINAGA, 1999; GOLFINOPOULOSA & ARHONDITSIS, 2002; ALVARADO *et al.*, 2007; GOPAL *et al.* 2007; DOS SANTOS & GOUVEIA, 2011; ALI *et al.* 2014; BACH, 2014; SILVA & MELO, 2015; EL-TAWIL, 2016). A possível indução de adenocarcinomas, e adenomas e adenocarcinomas hepatocelulares, bem como um possível aumento do risco de abortos espontâneos em animais experimentais e possíveis anomalias congênitas (RIGHI *et al.*, 2012).

No início dos anos 2000, uma análise de todos os estudos epidemiológicos que relacionavam o processo de cloração com os índices de câncer em várias comunidades dos Estados Unidos foi publicada. Este estudo concluiu que o risco do desenvolvimento de câncer de bexiga aumentou em 21% para indivíduos que ingeriram águas superficiais cloradas. Em estudo semelhante, no Canadá, além de detectado o risco aumentado para o câncer de bexiga, também foi observado o risco

elevado de desenvolvimento de câncer de cólon, em pessoas que beberam água tratada com cloro, por pelo menos três décadas (BAIRD, 2011).

A exposição humana aos THMs não ocorre apenas pela ingestão da água clorada. Devido à alta volatilidade e predominante lipossolubilidade que esses compostos apresentam a população também acaba sendo exposta durante trabalhos domésticos como a lavagem de roupas e louças, preparação de alimentos, etc.; em piscinas e até durante o banho (TOMINAGA, 1999; WHO, 2002; WHO, 2008; MANAHAN, 2010; BACH, 2014). Já é possível também detectar a presença de THMs em diversos tipos de alimentos: sucos, laticínios, refrigerantes, carnes, sorvetes, frutas e verduras (TOMINAGA, 1999).

### 3.5.2 Clorofórmio

O clorofórmio é a espécie de maior importância dentre os THMs (WHO, 2004; WHO, 2008; BACH, 2014). Amplamente utilizado no passado com fins anestésicos seu uso acabou sendo proibido em vários países devido às complicações que causava ao corpo humano (WHO, 2008).

Comumente o clorofórmio está presente na água para o consumo não somente devido à direta contaminação das fontes, mas também como produto resultante da reação de compostos orgânicos e os componentes químicos utilizados durante o processo de potabilização da água (BAIRD, 2002; WHO, 2004; MANAHAN, 2010). Sendo um processo proporcionalmente dependente das concentrações de cloro, ácidos húmicos, temperatura e pH do meio, variando sazonalmente, com concentrações mais elevadas durante o verão (MEYER, 1994; BRACHO *et al.*, 2009; WHO, 2004).

O ser humano está sujeito à exposição ao clorofórmio via oral, inalatória e dérmica (TOMINAGA, 1999; WHO, 2004; BAIRD, 2011). Alguns estudos estimam que 1 hora de natação equivalha à exposição de 65 µg/kg de clorofórmio (em um indivíduo de peso médio), um número 141 vezes maior que o equivalente ao tempo de 10 minutos em um banho e 93 vezes mais que a ingestão de água de torneira (TOMINAGA, 1999; WHO, 2004). Em experimentos com ratos a intoxicação por clorofórmio foi capaz de causar sérios danos a órgãos como fígado e rins (MEYER, 1994; TOMINAGA, 1999; WHO, 2004; WHO, 2008; BAIRD, 2011).

### 3.5.3 Métodos para a detecção de trihalometanos

A Legislação brasileira sugere que as análises de determinação de THMs sigam as metodologias propostas pela APHA (American Public Health Association) no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (ROSALÉM, 2007).

Dentre os métodos descritos pela APHA para a detecção de THMs e outros solventes orgânicos estão incluídos (Quadro 3): a extração líquido-líquido seguida por detecção via cromatografia gasosa/detector com captura de elétrons (CG/DCE); a extração “*purge and trap*” e detecção por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG/EM) (ROSALÉM, 2007). Todos esses métodos apresentam sensibilidade semelhante para THMs, ficando a critério de o pesquisador escolher o que mais convém ao seu trabalho.

QUADRO 3. DESCRIÇÃO DE ALGUNS MÉTODOS SUGERIDOS PELA APHA PARA A EXTRAÇÃO E DETECÇÃO DE THMS

<b>Método</b>	<b>Descrição</b>
Líquido-Líquido & CG/DCE	É a técnica escolhida para análises de rotina de THMs, por ser barata e consideravelmente mais simples. Baseia-se na extração da amostra através de um solvente de baixo ponto de ebulição (ex. tolueno) no qual os THMs passam. Em seguida o extrato é injetado em um cromatógrafo a gás com detector DCE para separação e quantificação individual dos componentes. Tempo de extração e de análises: entre 10 a 30 minutos por amostra.
<i>Purge and Trap</i> & CG/EM	É a técnica mais popular das técnicas de quantificação. É baseada na remoção dos THMs da amostra de água mediante o borbulhamento ( <i>purge</i> ) de gás inerte



	(ex. hélio) à temperatura ambiente, em amostra aquosa e a absorção dos mesmos numa resina ( <i>trap</i> ). A resina é então aquecida e o gás flui dentro do cromatógrafo para a dessorção dos analitos que são posteriormente transferidos para o cromatógrafo a gás, onde os THMs são separados e quantificados.
--	---

Fonte: ROSALÉM, 2007; BEZERRA *et al.*, 2011; MANAHAN, 2010; ZARPELON & RODRIGUES, sd.

#### 4 MÉTODO

Foi realizado levantamento teórico observado em artigos, revistas e periódicos, teses, dissertações, livros, sites governamentais e consulta à legislação vigente no Brasil, sendo todo material publicado em português, inglês ou espanhol.

As bases de pesquisa consultadas foram: National Library of EUA (MedLine), Scientific Eletronic Library Online (SciElo), Publisher Medline (PubMed), ScienceDirect e cadernos, boletins e relatórios publicados pelo Ministério da Saúde do Brasil e pela Organização Mundial da Saúde.

O levantamento teórico teve como objetivo compilar e atualizar as informações sobre o método de cloração e a formação de trihalometanos acerca do histórico, regulamentação, consequências à saúde humana e ambiental e pesquisas relacionadas ao tema para posterior elaboração de artigo científico na área de saúde coletiva com escopo em saúde ambiental.

Foram analisados trabalhos, documentos e livros publicados compreendidos entre os anos de 1990 a 2016, dando prioridade e ênfase às publicações mais recentes: entre os anos de 2006 a 2016. A busca pelo material compreendeu as palavras “trihalomethanes, drinking water, water, chlorine, cancer, neoplasm e disinfection by-products (trihalometanos, água potável, água, cloro, câncer, neoplasia e subprodutos da desinfecção)” sendo a busca realizada com pelo menos duas dessas palavras em associação.

#### 4.1 COMPARAÇÃO COM INFORMAÇÕES E RESULTADOS JÁ OBTIDOS

Após levantamento e análise das informações pertinentes no material consultado, foi realizada a atualização de informações em material pré-redigido pela Professora Doutora Yanna Dantas Rattmann do Laboratório de Saúde Pública e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, com o acréscimo de novos dados e elementos relacionados ao assunto, assim como discussão mais aprofundada referente ao tema e aos resultados obtidos no primeiro trabalho.

O trabalho iniciado pela Professora Yanna teve por objetivo monitorar as concentrações de THMs em diferentes pontos de coleta na cidade de Colombo, região metropolitana de Curitiba, procurando averiguar se os padrões de cloro e THMs estão de acordo com a legislação vigente no estado e no país.

#### 4.2 ESCOLHA DA REVISTA PARA PUBLICAÇÃO

Os critérios adotados para a seleção da revista para posterior publicação de artigo foram: revista em Saúde Coletiva com escopo em Saúde Ambiental, Qualis de classificação mínima B3, e de publicação em inglês.

#### 4.3 ELABORAÇÃO DO ARTIGO

O artigo (Apêndice 1) foi elaborado reunindo: as informações atualizadas obtidas por meio de extensa pesquisa bibliográfica e os resultados obtidos em trabalho iniciado pelo Laboratório de Saúde Pública e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, em parceria com o Laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Minas Gerais.

Tais dados nunca foram publicados, por este motivo, o artigo visou aperfeiçoar as informações presentes no estudo original, acrescentando informações mais recentes acerca da revisão de literatura e aprofundando a discussão dos resultados obtidos no trabalho original.

Após elaboração e revisão dos orientadores do trabalho, iniciou-se o trabalho de tradução do mesmo para que fosse submetido à revista de escolha.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 NÚMERO DE PUBLICAÇÕES REFERENTES A TRIHALOMETANOS

Por não apresentarem um número satisfatório de publicações, os números obtidos em levantamento nas bases MedLine e Scielo foram excluídos destes resultados.

O número de publicações sobre ,ou relacionadas, aos compostos THMs encontrado no banco de dados do ScienceDirect foi de 1.108 (Gráfico 8). Foram contabilizados arquivos desde a década de 70 até publicações que virão a ser publicadas em 2017 (incluídos na busca livros e capítulos de livros).

Dentre o número de publicações encontradas para o assunto THMs, 856 (Gráfico 09) são referentes a “Meio-Ambiente” ou “Saúde Ambiental”.



GRÁFICO 8. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE TRIHALOMETANOS UTILIZANDO A FERRAMENTA DE BUSCA SCIENCE DIRECT UTILIZANDO A PALAVRA-CHAVE: “TRIHALOMETHANES”.

Fonte: Dados coletados do ScienceDirect

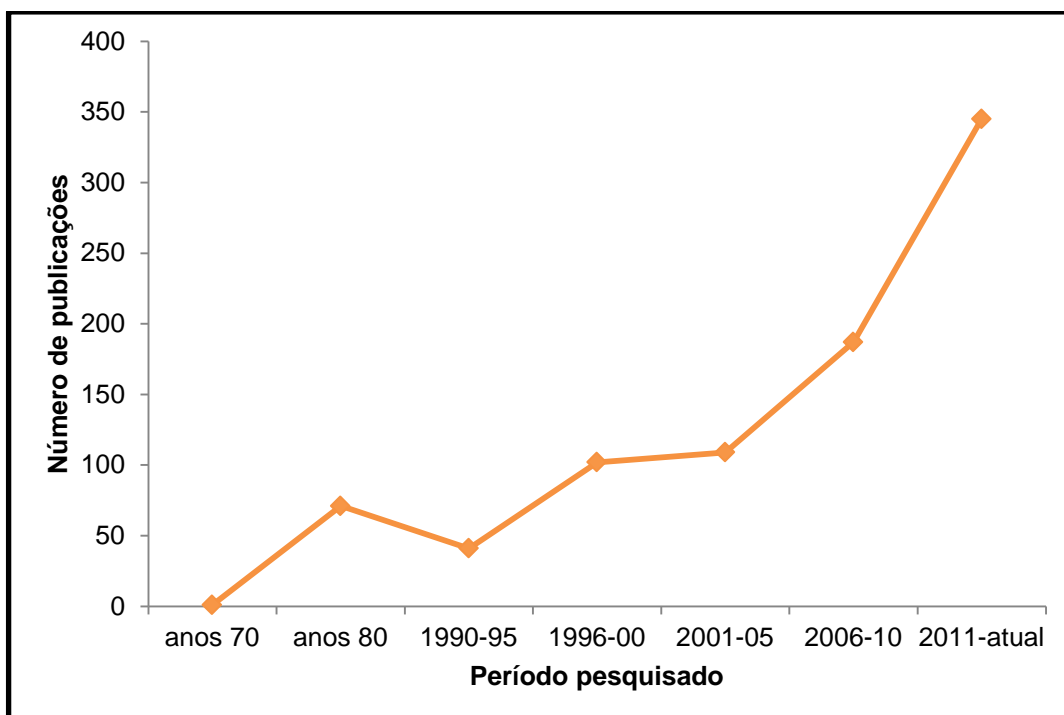


GRÁFICO 9. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE TRIHALOMETANOS UTILIZANDO A FERRAMENTA DE BUSCA SCIENCE DIRECT E FILTRO DE PESQUISA EM PERIÓDICOS RELATIVOS A SAÚDE AMBIENTAL (EXCLUINDO DA BUSCA LIVROS E CAPÍTULOS DE LIVROS). PALAVRAS-CHAVE (ESTRICTAMENTE) PESQUISADAS: “TRICHALOMETHANES” E FILTRO “ENVIRONMENTAL”.

Fonte: Dados coletados do SCIENCE DIRECT

Delimitando um pouco mais o filtro de busca para publicações referentes aos temas: “trihalometanos, água potável e câncer/neoplasia”, associados, os números começam a reduzir significativamente. A pesquisa referente aos temas trihalometanos “e” água potável quando concomitantes (Gráfico 10) revelou 423 resultados, excluindo-se textos de livros ou capítulos de livros, sendo que na última década, em média 25,7 artigos foram publicados ou estão para serem publicados (ScienceDirect).

Já para a busca referente aos temas trihalometanos “e” água potável “e” “câncer”, os números reduziram drasticamente a um valor de apenas 50 publicações no banco de dados da plataforma ScienceDirect (Gráfico 11) e a 94 no PubMed (Gráfico 12). Sendo das 50 publicações referentes ao primeiro site, 45 publicadas com referência a saúde e ambiente.

Ainda de acordo com os dados obtidos nas plataformas ScienceDirect e PubMed, o número de artigos publicados por brasileiros referentes a pesquisa em THMs é ínfimo, obtendo uma média de apenas 13,5 trabalhos (Gráficos 11 e 12)

como resultado para busca em “trihalometanos” e de 9 trabalhos para a busca em trihalometanos “e” água potável.

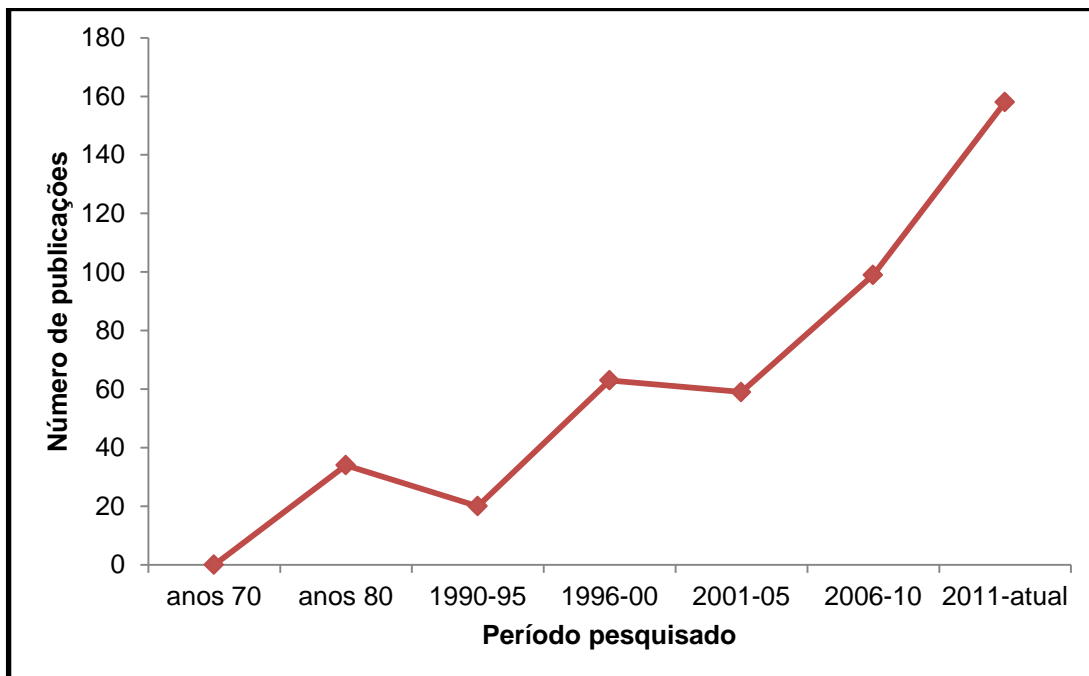


GRÁFICO 10. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE TRIHALOMETANOS UTILIZANDO A FERRAMENTA DE BUSCA SCIENCE DIRECT E FILTRO DE PESQUISA EM PERIÓDICOS RELATIVOS A SAÚDE AMBIENTAL EXCLUINDO DA BUSCA LIVROS E CAPÍTULOS DE LIVROS. PALAVRAS-CHAVE UTILIZADAS: “TRICHALOMETHANES” E “DRINKING WATER”.  
FONTE: Dados coletados do SCIENCE DIRECT

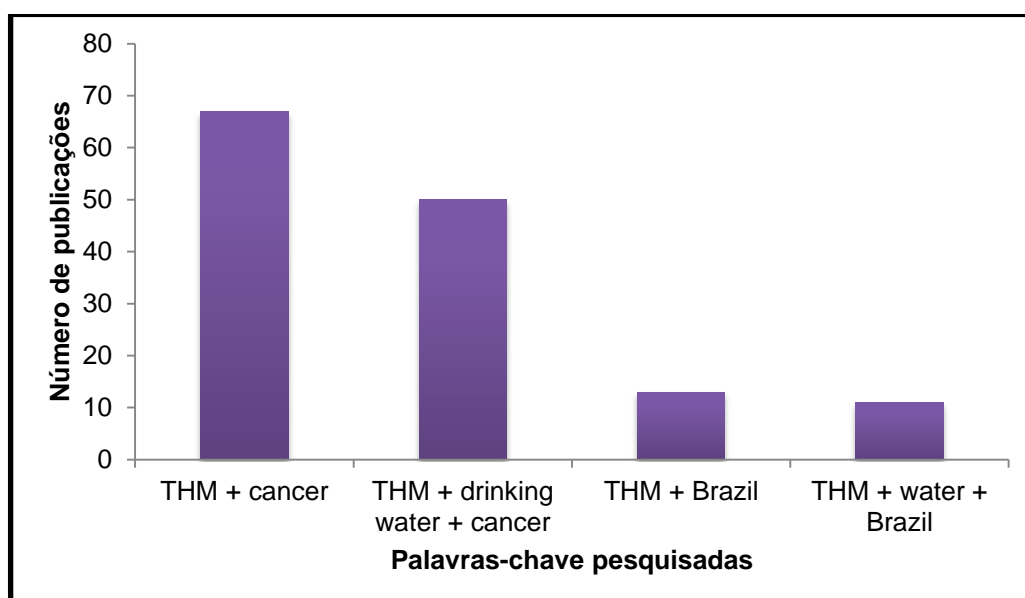


GRÁFICO 11. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DE ACORDO COM AS PALAVRAS-CHAVE : “TRICHALOMETHANES, DRINKING WATER, CANCER, BRAZIL” PESQUISADAS EM ASSOCIAÇÃO EXCLUINDO DA BUSCA LIVROS E CAPÍTULOS DE LIVROS SEGUNDO DADOS OBTIDOS NO SCIENCE DIRECT.

FONTE: Dados coletados do SCIENCE DIRECT

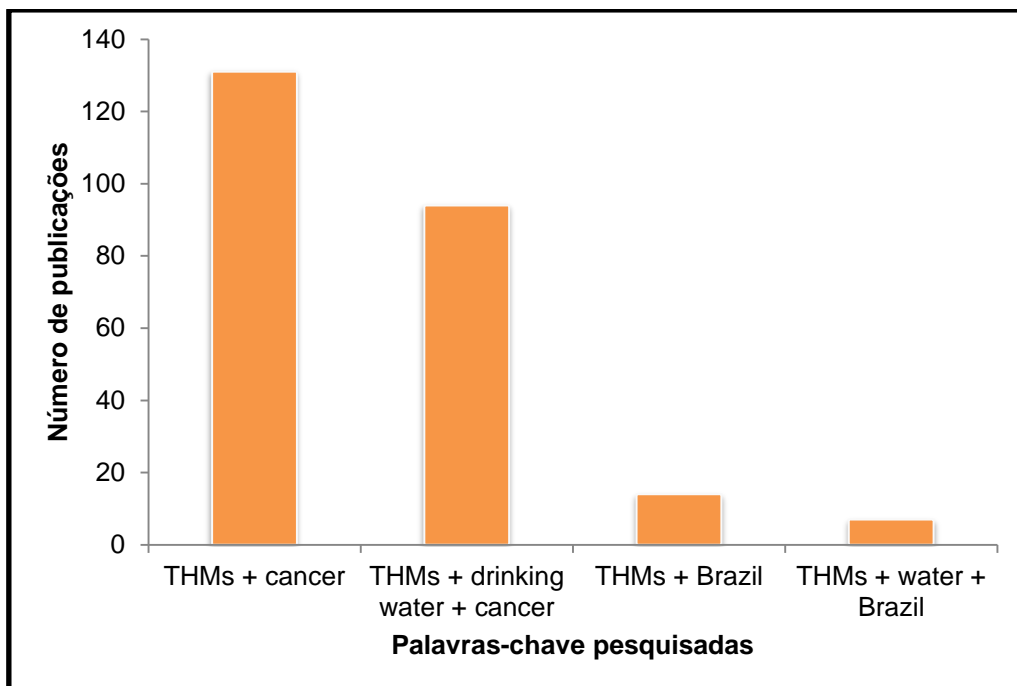


GRÁFICO 12. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DE ACORDO COM AS PALAVRAS-CHAVE : “TRICHALOMETHANES, DRINKING WATER, CANCER, BRAZIL” PESQUISADAS EM ASSOCIAÇÃO EXCLUINDO DA BUSCA LIVROS E CAPÍTULOS DE LIVROS SEGUNDO DADOS OBTIDOS NO PUBMED.

FONTE: Dados coletados do PUBMED

## 5.2 REVISTA ESCOLHIDA PARA SUBMISSÃO DO ARTIGO

Dentre os periódicos referentes a meio-ambiente destacam-se com mais publicações acerca de estudos sobre THMs e água potável: o Water Research (144), o Science of the Total Environmental (55) e o Chemosphere (44). Todos avaliados pela CAPES como revistas em Saúde Coletiva Qualis A1.

Em virtude da delimitação do tema para a publicação do artigo (Apêndice 1) ser em revista de Saúde Coletiva com escopo em Saúde Ambiental, e pelos poucos dados que obtidos durante o estudo em Colombo, optou-se pela revista Environmental Science and Pollution Research, de Qualis B1 (Figura 5).

# Environmental Science and Pollution Research

ISSN: 0944-1344 (Print) 1614-7499 (Online)

## Description

Environmental Science and Pollution Research (ESPR) serves the international community in all areas of Environmental Science and related subjects with emphasis on chemical compounds. It reports from a broad interdisciplinary outlook.



FIGURA 5. REVISTA “ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH” COMO APRESENTADA PELO SITE DA EDITORA SPRINGER©  
FONTE: Adaptado de SPRINGER ©

## 6 DISCUSSÃO

O número de publicações referentes aos compostos THMs vem crescendo em grandes proporções nas últimas décadas se compararmos ao número de artigos disponíveis nos primeiros anos de estudos referentes a essas substâncias.

O Gráfico 8 ilustra como o crescimento do número de pesquisas referentes aos THMs vem ocorrendo ao longo dos anos, independente do tipo de publicação e da área de concentração dos estudos. Em especial esse avanço relativo à esta década a anterior, quando tivemos 211 textos publicados e contra as 532 submissões (até então) nesta última década, o que indica um crescimento de mais de 169%.

No mesmo sentido, o Gráfico 9 representa esse mesmo crescimento, mas com a delimitação em pesquisas relacionadas, também, ao meio ambiente. Neste gráfico observamos que o acréscimo se deu em mais de 152% com relação ao período compreendido entre os anos de 1996 a 2005.

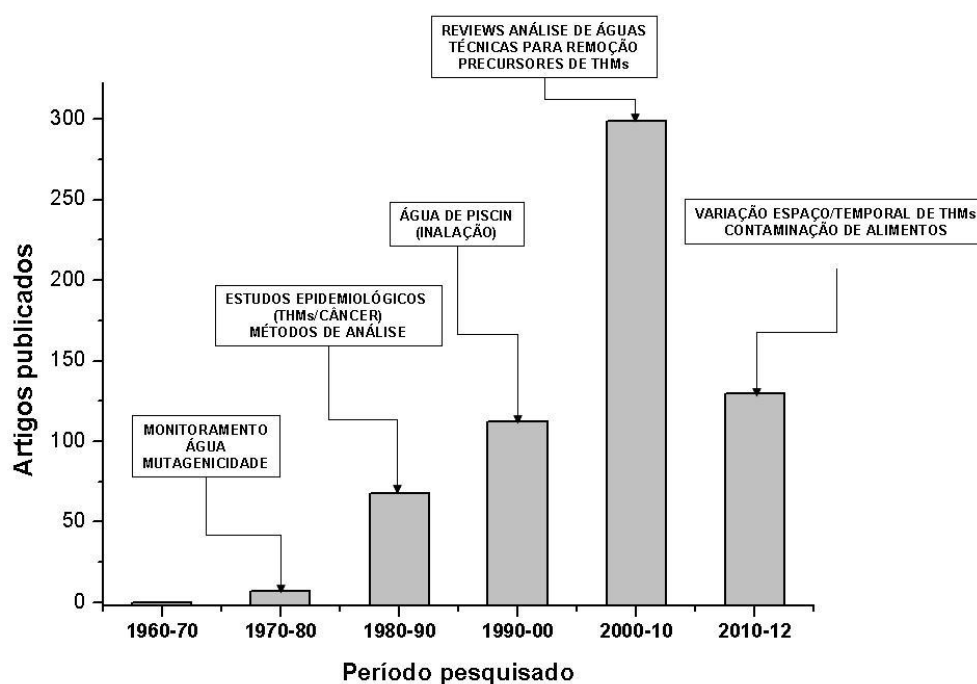


FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DAS PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS EM RELAÇÃO À PRESENÇA DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUA QUANDO PESQUISADOS OS TERMOS “TRICHALOMETHANES” E “WATER” NA FERRAMENTA DE BUSCA “SCIENCE DIRECT”  
Fonte: BACH, 2014



Até 2012 a maioria das linhas de pesquisa envolvendo THMs tinha como foco as revisões acerca das técnicas para remoção de sub-produtos da cloração (BACH, 2014). A Figura 4, elaborada por Bach (2014), representa graficamente a evolução dos trabalhos científicos que correlacionavam o estudo da presença de THMs em água para o consumo e a finalidade do estudo.

Assim como observado no esquema preparado por Bach (2014), os estudos relacionados à análise de água e técnicas para remoção, ou métodos alternativos à cloração e desinfecção das águas ainda vem sendo os campos ainda mais observados dentro das publicações científicas.

Muitos trabalhos têm como objetivo o teste de novas (ou já conhecidas) técnicas e o seu desempenho quanto a redução da quantidade de THMs ou de matéria orgânica nas águas a serem tratadas ou que já sejam próprias ao consumo humano (BRUM *et al.*, 2007; CUNHA *et al.*, 2010; 2012).

Durante o levantamento de referencial teórico para o presente trabalho, também foi observado um significativo aumento de textos referentes ao estudo associado de THMs e a suscetibilidade a alguns tipos de câncer. A busca realizada utilizando (strictamente) as palavras “trihalomethanes” e “cancer” ,como temática dos trabalhos propostos, retornou 67 resultados pelo ScienceDirect 131 pelo PubMed , sendo a maioria referentes a publicações na última década.

Foram observadas publicações referentes a estudos de caso de monitoramento de THMs em água para abastecimento público em diferentes países como: Canadá, China, Espanha, Itália, Turquia, etc. (TOKMAK *et al.*, 2004; UYAK, 2006; FONT-RIBERA *et al.*, 2010; RIGHI *et al.*, 2012; PAN *et al.*, 2014).

Tais estudos também podem utilizar modelos animais para testes de potencial mutagênico e carcinogênico dos THMs e subprodutos da cloração sobre o organismo (TOMINAGA, 1999; GOLFINOPOULOSA & ARHONDITSIS, 2002; ALVARADO *et al.*, 2007; GOPAL *et al.* 2007; DOS SANTOS & GOUVEIA, 2011; ALI *et al.* 2014; BACH, 2014; SILVA & MELO, 2015; EL-TAWIL, 2016). Por meio de tais pesquisas constatou-se que alguns tipos de câncer, como o renal e de bexiga, podem ser induzidos em modelos animais, quando a exposição aos THMs e outros produtos da desinfecção for em grandes concentrações ou a longo prazo (TOMINAGA, 1999; WHO, 2008; BRACHO *et al.*, 2009; BACH, 2014).

Este aumento pode ser resultado da crescente preocupação com aumento dos casos de câncer que podem ter associação não somente a fatores já

conhecidos, mas também ao consumo de THMs e outros subprodutos da cloração presentes nas águas tratadas, e a fato da água ser produto essencial à vida.

Esta instigação também é devido ao fato dos THMs poderem ser absorvidos não apenas via a direta ingestão de água (seja ela de torneira ou de garrafa), mas também pelo consumo de alguns alimentos que fazem uso dessa mesma água durante a sua produção, processamento e/ou higiene, e (já comprovadamente) pela via dérmica e inalatória durante os banhos em piscina ou chuveiro (TOMINAGA, 1999; WHO, 2004; BAIRD, 2011; CARDADOR & GALLEGU, 2016).

Como descrito por Cardador & Gallegu (2016), apesar do crescente interesse em pesquisas relacionadas a presença de subprodutos provenientes da cloração, ainda “*são poucos os métodos relatados quanto a contaminação de alimentos*”, muito provavelmente devido a complexidade do método de detecção nesses produtos. Entre os produtos que apresentam resíduos de THMs podemos citar uma gama de vegetais como: cenouras, feijões e tomates. Da mesma maneira, concentrações de clorofórmio e bromodiclorometano também já foram observadas em alimentos processados como margarinas, manteigas e queijos, e em bebidas como chás industrializados (CARDADOR *et al.*, 2015).

Em geral podemos interpretar que a presença de compostos THMs nos alimentos se deve às diferentes propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas que compõem tanto os vegetais e as carnes, quanto os THMs. É devido a essas semelhantes características físicas e químicas que esses compostos conseguem aderir facilmente aos alimentos (HUANG & BATTERMAN, 2010).

Numa mesma linha de raciocínio, alguns estudos já sugerem diferenças existentes entre os métodos de cocção dos alimentos e a retenção de THMs em sua composição (HUANG *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2016). Yan e seus colaboradores analisaram diferentes condições de cozimento como os efeitos do aquecimento sobre estes compostos. Neste estudo constatou-se que a concentração total de THMs decaía de acordo com a maior temperatura de cozimento), o que poderia ser explicado pela volatilização destes dos THMs quando expostos a altas temperaturas, ou pela ocorrência de hidrólise de suas estruturas, sendo o mecanismo deste efeito ainda não completamente elucidado (HUANG *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2016).

Já o número de investigações referentes aos compostos THMs com relação a absorção dérmica e inalatória começou a se expandir nos anos 90. Atualmente há a uma boa variedade de estudos que visam analisar se a concentração de THMs

nessas águas está acima do valor estipulado pela OMS, além da possível relação entre a exposição ao cloro presente nessas piscinas e o impacto dessas substâncias ao sistema respiratório e à bexiga (AGGAZZOTTI *et al.*, 1998; LOURENCETTI *et al.*, 2010; 2012; MARCO *et al.*, 2015; FONT-RIBERA *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2016; TARDIF, 2016).

Tardif (2016) ,em colaboração com outros pesquisadores, elaboraram um estudo acerca da contaminação da água e do ar em 41 piscinas de Québec, no Canadá. Como resultado deste estudo: foram obtidos, em média, valores de 64,7 µg/L ( $\pm 26.7$  µg/L) para THMs presentes na água e de 191,3 µg/m<sup>3</sup> presentes no ar ( $\pm 101,9$  µg/m<sup>3</sup>), sendo destes, o clorofórmio a substância mais abundante. Observa-se que a média de valores ficou muito acima do que é estabelecido pela legislação alemã específica (DIN 19643-1: 2012-11) para água em piscinas (IKB, 2012) que adota o valor máximo permitido de 20 µg/L, entretanto ainda abaixo do que estabelece a norma da OMS (100 µg/L) e da USEPA (80 µg/L) para THMs em água tratada.

Ainda explicado por Tardif *et al.* (2016) em seu trabalho, o real impacto à saúde causado pelos THMs presentes no ar ainda não pode ser diretamente estimado, uma vez que ainda não há normas oficiais referentes ao valor máximo permitido desses compostos no ar. Desta maneira, o risco poderia ser calculado pela estimativa de exposição ao clorofórmio por determinado período de tempo (TARDIF *et al.*, 2016).

Diferentes valores para as diferentes concentrações de compostos THMs podem ser explicados por questões simples como: quantidade de usuários das piscinas, a manutenção dos filtros e a frequência de limpeza das piscinas (TARDIF *et al.*, 2016). Isso porque a quantidade de matéria orgânica acumulada nesses locais pode variar muito para a quantidade de cloro a ser utilizada para se obter o equilíbrio na qualidade de água a ser fornecida com segurança.

Outros estudos similares como os propostos por Lourencetti *et al.* (2010; 2012), Marco *et al.* (2015) Font-Ribera *et al.*(2016), entre outros, analisaram a exposição de seres humanos às águas de chuveiros e , principalmente, piscinas (CHOWDHURY & CHAMPAGNE, 2009; LOURENCETTI *et al.*, 2010).

Na pesquisa elaborada por Lourencetti *et al.* (2010) foram levados em consideração indivíduos de ambos sexos, que se submeteram a banhos de 10 minutos e 40 minutos em chuveiros e piscinas, respectivamente. A mensuração dos

níveis de THMs em seus organismos foi realizada por meio de coleta via exalação: 5 minutos antes da exposição e 5 minutos após o período de exposição, e respectiva cromatografia gasosa (AGGAZZOTTI *et al.*, 1998; MARCO *et al.*, 2015; FONT-RIBERA *et al.*, 2016). O que para ambos casos a concentração dos THMs aumentou após o tempo de exposição durante os banhos. Em investigações similares, amostras de sangue (2016) e urina (AGGAZZOTTI *et al.*, 1998; FONT-RIBERA *et al.*, 2010, 2016) também foram coletadas.

Todavia, alguns trabalhos divergem quanto a via de maior risco de contaminação. Font-Ribera (2010) descreve maior risco de exposição inalatória a crianças espanholas com o hábito de banhos prolongados, enquanto Uyak, em 2006, apresentou números alarmantes quanto ao risco de indução de câncer por ingestão da água tratada à população de Istanbul. Em tais situações há de ser considerado o local investigado, o tipo de ventilação, a temperatura ambiente e da água adotadas, bem como massa corporal dos indivíduos expostos às fontes de contaminação.

A questão é que divergentes ou não, tais pesquisas representam o avanço nas técnicas a serem utilizadas para uma mensuração segura e confiável de THMs no organismo humano, seja devido a seus baixos níveis de detecção e mensuração e da potencialização da sensibilidade dos mesmos, seja por meio de exalação seguido de cromatografia, ou do uso de biomarcadores (AGGAZZOTTI *et al.*, 1998; LOURENCETTI *et al.*, 2010; MARCO *et al.*, 2015; FONT-RIBERA *et al.*, 2016).

No Brasil, ainda são escassos os trabalhos referentes ao estudo e monitoramento de THMs. Boa parte das pesquisas é referente ao método de detecção e remoção de THMs e de seus precursores sob condições laboratoriais, mas pouquíssimos ainda tratam acerca de estudos de caso e da detecção em alimentos e bebidas (BUDZIAK & CARASEK, 2007; BRUM *et al.*, 2007; VIANA *et al.*, 2009; CUNHA *et al.*, 2010; 2012; DOS SANTOS *et al.*, 2011; BACH *et al.*, 2015; BONGIOVANI *et al.*, 2016).

O artigo elaborado como objetivo principal deste trabalho: “*Monitoring of trihalomethanes concentrations in drinking water in the city of Colombo, Brazil*”, demonstrou em seus resultados que as amostras coletadas nas 5 Unidades Básicas de Saúde (Atuba, Guaraituba, Jardim Monza, Maracanã e São José) estão dentro dos padrões estabelecidos pela norma brasileira (100 µg/L), uma vez que a média calculada para todas as amostras ficou em  $30,97 \pm 4,52$  µg/L.

Ainda que este valor esteja bem abaixo do máximo estipulado pelo MS e pela USEPA, ele extrapola o limite maior permitido por alguns países europeus como Alemanha, Suíça e Itália que admitem até 10, 25 e 30 µg/L respectivamente (ENVIRONMENT INSTITUTE, 1997). Não obstante foi possível observar variação entre as concentrações de THMs (fornecidas pela SANEPAR e pela Vigilância em Saúde de Colombo) na saída do tratamento e nas redes de distribuição, indicando possíveis reações de produção destes compostos ao longo do sistema de abastecimento.

As concentrações de cloro se mantiveram dentro dos parâmetros durante o período de monitoramento (entre 0,5 e 1,2 mg/L). Anualmente a SANEPAR divulga o número de amostras de cloro residual que realizou. Em 2014 foram efetuadas 185 análises mensais das concentrações deste agente desinfetante (SANEPAR, 2014). Atualmente o teor de cloro encontrado para a última análise mensal acusou o valor de 1,2 mg/L (SANEPAR, 2016).

A importância do estudo realizado na cidade de Colombo se dá no fato da carência deste tipo de trabalho ser realizado no Brasil, já que poucos são os artigos submetidos com relação ao assunto (PACHECO *et al.*, 2012), a maioria das informações referentes foram encontradas em dissertações e teses (MARMO, 2005; NOGUEIRA, 2011).

## **7 CONCLUSÕES**

É possível concluir da importância ao maior incentivo às pesquisas relacionadas a qualidade da água que chega à torneira do consumidor brasileiro, uma vez que água é o elemento primordial à vida.

Ainda que o número de estudos que arrolem o potencial carcinogênico e/ou mutagênico dos compostos THMs aos seres humanos ainda ser relativamente baixo (devida a sua complexidade e carência de um método seguro, fiel e eficaz quanto ao modelo biológico humano) é imprescindível que a quantidade dessas pesquisas cresça e alerte as autoridades, e principalmente a população, quantos aos riscos a longo prazo da exposição contínua aos compostos THMs e aos subprodutos da desinfecção da água.

## REFERÊNCIAS

- ACHON, C. L. **Ecoeficiência de Sistmas de Tratamento de Água à Luz dos Conceitos da ISO 14.001**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Programa de Pós Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- AGGAZZOTTI, G., FANTUZZI, G., RIGHI, E., PREDIERI, G. Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. **Science of the Total Environment**, v. 217, p. 155-163. 1998.
- ALI, A.; KURZAWA-ZEGOTA, M.; NAJAFZADEH, M.; GOPALAN, R. C.; PLEWA, M. J.; , ANDERSON, D. Effect of drinking water disinfection by-products in human peripheral blood lymphocytes and sperm. **Mutation Research**, v. 770, p. 136-143, 2014.
- ALVARADO, D. M.; GARCIA, H. C.; SOLANO, A. M. Cáncer gástrico en Costa Rica: ¿existe o no relación con la cloración del agua para consumo humano?. **Rev. costarric. salud pública**, San José , v. 16, n. 30, p. 62-73, July 2007 .
- APEC WATER**. The history of clean drinking water. Disponível em: <<http://www.freedrinkingwater.com/resource-history-of-clean-drinking-water.htm>>. Acesso em: 12/04/2016.
- BACH, L. **Avaliação da formação de tri-halometanos em processos de cloração de água e estudo do efeito do pré-tratamento fundamentado no uso de radiação ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- BACH, L., GARBELINI, E. R., STETS, S., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A. Experimental design as a tool for studying trihalomethanes formation parameters during water chlorination. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 252-258. 2015.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed, Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.
- BEZERRA, P. G., CELINO, J. J., GARCIA, K. S., ROCHA, S. A. N. Validação de método cromatográfico acoplado ao purge and trap para análises ambientais. **Cadernos de Geociências**, v. 8, n. 1. 2011.
- BOND, T. ; KAMAL, N. H. M. ; BOMSSEAU, T. ; TEMPLETON, M. R. Disinfection by-product formation from the chlorination and chlorination of amines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 288-296. 2014.
- BONGIOVANI, M. C., CAMACHO, F. P., COLDEBELLA, P. F., VALVERDE, K. C., NISHI, L., BERGAMASCO, R. Removal of natural organic matter and trihalomethane minimization by coagulation/flocculation/filtration using a natural tannin. **Journal of Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 5406-5415. 2016.
- BRACHO, N.; CASTILLO, J.; VARGAS, L.; MORALES, R. Formación de trihalometanos durante el proceso de desinfección en la potabilización de agua. **Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia**, Maracaibo , v. 32, n. 3, p. 231-237, dez. 2009.
- BRASIL**. Departamento de Dst, Aids e Hepatites Virais. Hepatites virais em números, 2012. Disponível em: < <http://www.aids.gov.br/pagina/hepatites-virais-em-numeros>>. Acesso em: 01/06/2016.
- BRASIL**. Ministério da Saúde, 2011. Disponível em: <[http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/anexo/anexo\\_prt2914\\_12\\_12\\_2011.pdf](http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/anexo/anexo_prt2914_12_12_2011.pdf)>. Acesso em 22/04/2016.

**BRASIL.** Ministério da Saúde, 2011. Disponível em: <[http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp\\_doctos/kit\\_arsesp\\_portaria2914.pdf](http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf)>. Acesso em: 04/07/2016.

**BRASIL.** Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011: “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”.

**BRASIL.** Ministério da Saúde: Boletim Epidemiológico de Hepatites Virais, 2010. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/periodicos/boletim\\_epidemiologico\\_hepatites\\_virais\\_v1\\_n1.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/periodicos/boletim_epidemiologico_hepatites_virais_v1_n1.pdf)>. Acesso em: 01/06/2016.

**BRASIL.** Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde. Disponível em: <[http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria\\_MS\\_2914-11.pdf](http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf)>. Acesso em: 10/08/2016.

**BRASIL.** Ministério da Saúde: Secretaria de Vigilância em Saúde. Análise de indicadores relacionados à água para consumo humano e doenças de veiculação hídrica no Brasil, ano 2013, utilizando a metodologia da matriz de indicadores da Organização Mundial da Saúde (OMS). Brasília, 2015.

**BRASIL.** Ministério da Saúde: Vigilância e Controle da Água para Consumo Humano. Brasília, 2006. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia\\_controle\\_qualidade\\_agua.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia_controle_qualidade_agua.pdf)>. Acesso em 22/06/2016.

**BRASIL.** Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. 2014. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2014>>. Acesso em: 13/05/2016.

BRUM, M. C., OLIVEIRA, J. F. Removal of humic acid from water by precipitate flotation using cationic surfactants. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 945-949. 2007.

BUDZIAK, D & CARASEK, E. Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis-Brazil using purge and trap and gas chromatography. **J. Braz. Chem. Soc.**, S, v. 18, n. 4, p. 741-747, 2007.

**BUFFALO WATER.** Water Treatment History. Disponível em: <<http://www.buffalowater.org/Quality/Treatment/WaterTreatmentHistory>>. Acesso em: 13/04/2016.

CARDADOR, M. J. & GALLEGU, M. Static headspace–gas chromatography–mass spectrometry for the simultaneous determination of trihalomethanes and haloacetic acids in canned vegetables. **Journal of Chromatography A**, v. 1454, p. 9-14. 2016 .

CARDADOR, M. J., FERNÁNDEZ-SALGUERO, J., GALLEGU, M. Simultaneous quantification of trihalomethanes and haloacetic acids in cheese by on-line static headspace gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1408, p. 22-29. 2015.

**CENTRO DE VIGILÂNCIA EPIDEMIOLÓGICA (CVE/CCD).** Doenças Relacionadas à Água ou de Transmissão Hídrica - Perguntas e Respostas e Dados Estatísticos, 2009. Disponível em: <[ftp://ftp.cve.saude.sp.gov.br/doc\\_tec/hidrica/doc/dta09\\_pergresp.pdf](ftp://ftp.cve.saude.sp.gov.br/doc_tec/hidrica/doc/dta09_pergresp.pdf)>. Acesso em: 20/05/2016.

**CHLORINE CHEMISTRY COUNCIL & CANADIAN CHLORINE COORDINATING COMMITTEE (C3 & C4).** Drinking Water Chlorination : A Review of Disinfection Practices and Issues. 2003. Disponível em : < <http://www.cfour.org/wp-content/uploads/2012/03/Disinfection-Practices.pdf>>. Acesso em: 09/06/2016.

CHOWDHURY, S. & CHAMPAGNE, P. Risk from exposure to trihalomethanes during shower: Probabilistic assessment and control. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 1570-1578. 2009.

CHOWDHURY, S. Trihalomethanes in drinking water : Effect of natural organic matter distribution. **Water SA**, v. 39, n. 1, jan. 2013.



**COMUSA.** Tratamento de água. Disponível em: <<http://www.comusa.rs.gov.br/index.php/saneamento/tratamentoagua>>. Acesso em: 13/04/2016.

CUNHA, G., ROMÃO, L. P. C., SANTOS, M. C., ARAÚJO, B. R., Navickiene, S., PÁDUA, V. L. Adsorption of trihalomethanes by humin: Batch and fixed bed column studies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3345-3354. 2010.

CUNHA, G. C., ROMÃO, L. P. C., SANTOS, COSTA, A. S., ALEXANDRE, M. R. A green strategy for desorption of trihalomethanes adsorbed by humin and reuse of the fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209-210, p. 9-17. 2012.

DE JULIO, M.; DI BERNARDO, L.; NEVES, E. F. A. **Remoção de Substâncias Húmicas de Água por Meio do Reagente de Fenton e da Flotação por Ar Dissolvido**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande; 2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/l-014.pdf>>. Acesso em: 02/06/2016.

DOMÍNGUEZ-TELLO, A.; ARIAS-BORREGO, A.; GARCÍA-BARRERA, T.; GÓMEZ-ARIZA, J.L. Seasonal and spatial evolution of trihalomethanes in a drinking water distribution system according to the treatment process. **Environ Mon Assess**, v. 187, n. 11, nov. 2015.

DOS SANTOS, S. M.; GOUVEIA, N. Presença de trihalometanos na água e efeitos adversos na gravidez. **Rev. bras. epidemiol.**, São Paulo , v. 14, n. 1, p. 106-119, mar. 2011.

DOS SANTOS, M. S., MARTENDAL, E., CARASEK, E. Determination of THMs in soft drink by solid-phase microextraction and gas chromatography. **Food Chemistry**, v. 127, p. 290- 295. 2011.

**ELSEVIER®.** Environment Research. Disponível em: <<http://www.journals.elsevier.com/environmental-research>> . Acesso em: 10/11/2016.

EL-TAWIL, A. M. Colorectal cancers and chlorinated water. **World Journal of Gastrointestinal Oncology**, v. 8, n. 4, p. 402-409. 2016.

**Environment Institute.** Exposure of the European population to trihalomethanes (THMs) in drinking water, volume 2. Italy, 1997.

FERREIRA JÚNIOR, L. G. **Monitoramento e avaliação da contaminação de água potável através do método do substrato definido – cromogênico a nível municipal do SUS**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Saúde Pública) – Programa de Pós Graduação da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2002.

FRANCISCO, A. A.; POHLMANN, P. H. M.; FERREIRA, M. A. **Tratamento Convencional de Águas para Abastecimento Humano: Uma Abordagem Teórica dos Processos Envolvidos e dos Indicadores de Referência**. II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Londrina: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental; 2011.

FONT-RIBERA, L., KOGEVINAS, M., NIEUWENHUIJSEN, M. J., GRIMALT, J.O., VILLANUEVA, C. M. Patters of water use and exposure to trihalomethanes among children in Spain. **Environmental Research**, v. 110, n. 6, p. 571-579. 2010.

FONT-RIBERA, L., KOGEVINAS, M., SCHMALZ, C., ZWIENER, C., MARCO, E., GRIMALT, J. O., LIU, J., ZHANG, X., MITCH, W., CRITELLI, R., NACCARATI, A., HEEDERIK, D., SPITHOVEN, J., ARJONA, L., BONT, J., GRACIA-LAVEDANT, E., VILLANUEVA, C. M. Environmental and personal determinants of the uptake of disinfection by-products during swimming. **Environmental Research**, v. 149, p. 206-215. 2016.

GOLFINOPOULOSA, S. K. & ARHONDITSI, G. B. Quantitative assessment of trihalomethane formation using simulations of reaction kinetics. **Water Research**, v. 36, p. 2856–2868. 2002.

GOPAL, K., TRIPATHY, S.S., BERSILLON, J., DUBEY, S.P. Chlorination by products, their toxicodynamics and removal from drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 1-6. 2007.

HANG, C., ZHANG, B., GONG, T., XIAN, Q. Occurrence and health risk assessment of halogenated disinfection byproducts in indoor swimming pool water. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 425-431. 2016.

HELLER, L. & DE PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2006. 859 p.

HUANG, A. & BATTERMAN, S. Sorption of trihalomethanes in foods. **Environment International**, v. 36, n. 7, p. 754-762. 2010.

**IBGE**. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2008. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. 218 p.

**INSTITUT KIRCHHOFF (IKB)**. Neue Anforderungen an Schwimm- und Badebeckenwasser gemäß DIN 19643-1:2012-11. Disponível em: <<http://www.institut-kirchhoff.de/aktuelles/archiv/archiv-detail/neue-anforderungen-an-schwimm-und-badebeckenwasser-gemaess-din-19643-12012-11/>>. (Em inglês). Acesso em 17/11/2016.

**KURITA**. Soluções em Engenharia de Tratamento de Água. Disponível em: <<http://www.kurita.com.br/adm/download/ETA.pdf>>. Acesso em 16/05/2016.

LOURENÇÃO, J. **Avaliação da Resistência de Microorganismos Patogênicos à Desinfecção Sequencial com Ozônio-Radiação Ultravioleta e Cloro-Radiação ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Programa de Pós Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

LOURENCETTI, C., BALLESTER, C., FERNÁNDEZ, P., MARCO, E., PRADO, C., PERIAGO, J. F., GRIMALT, J.O. New method for determination of trihalomethanes in exhaled breath: Applications to swimming pool and bath environments. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, n. 1, p. 23-30. 2010.

LOURENCETTI, C., GRIMALT, J. O., MARCO, E., FERNANDEZ, P., FONT-RIBERA, L., VILLANUEVA, C. M., KOGEVINAS, M. Trihalomethanes in chlorine and bromine disinfected swimming pools: Air-water distributions and human exposure. **Environment International**, v. 45, p. 59-67. 2012.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 9. ed. London: CRC Press, 2010. 753 p.

MARCO, E., LOURENCETTI, C., GRIMALT, J. O., GARI, M., FERNÁNDEZ, P., FONT-RIBERA, L., VILLANUEVA, C. M., KOGEVINAS, M. Influence of physical activity in the intake of trihalomethanes in indoor swimming pools. **Environmental Research**, v. 140, p. 292-299. 2015.

MARMO, C. R. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré- oxidação, com cloro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento e Ambiente) Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MEYER, S. T.. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 99-110, mar. 1994.

NOGUEIRA, A. S. **Avaliação da formação de trihalometanos em um sistema de abastecimento de água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) Programa de Pós Graduação de Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

PACHECO, A. F., DA CUNHA, N., DE LOURDES, C. Exposure assessment and the risk associated with trihalomethanes compounds in drinking water. **Revista Brasileira em Promoção da Saúde**, v. 25, n. 1, p. 5-12. 2012.

PAIM, A. P. S.; SOUZA, J. B.; ADORNO, M. A. T.; MORAES, E. M. Monitoring the Trihalomethanes Present in Water After Treatment with Chlorine Under Laboratory Condition. **Environ Monit Assess**, v. 125, p. 265-270. 2007.

PAN, S., AN, W., LI, H., SU, M., ZHANG, J., YANG, M. Cancer risk assessment on trihalomethanes and halo acetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 288-294. 2014.

PEIXOTO, F.; CHENG, C. **Estudo da Remoção de Matéria Orgânica Dissolvida na Água do Rio Cávado**. 4º Congresso da Água, Lisboa; 1998.

PENG, D., SARAVIA, F., ABBT-BRAUN, G., HORN, H. Occurrence and simulation of trihalomethanes in swimming pool water: A simple prediction method based on DOC and mass balance. **Water Research**, v. 88, p. 634-642. 2016.

PERÚ. MINISTERIO DE SALUD. Plan de Control, Vigilancia y Calidad del Agua de Consumo Hospitalario, 2004. Disponível em: <<http://www.hospitalregionaltumbesii2.gob.pe/pdf/epidemiologia/normas/Plan%20de%20Control,%20Vigilancia%20y%20Calidad%20del%20Agua%20de%20Consumo%20Hospitalario.pdf>>. Acesso em 01/06/2016.

RAMOS, M. H. C. **Remoção de Cor, Ferro e Manganês de Águas com Matéria Orgânica Dissolvida por Pré-Oxidação com Dióxido de Cloro, Coagulação e Filtração**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós Graduação do curso em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2010.

RIGHI, E., BECHTOLD, P., TORTORICI, D., LAURIOLA, P., CALZOLARI, E., ASTOLFI, G., NIEUWENHUIJSEN, M. J., FANTUZZI, G., AGGAZZOTTI, G. Trihalomethanes, chlorite, chlorate in drinking water and risk of congenital anomalies: A population-based case-control study in Northern Italy. **Environmental Research**, v. 116, p. 66-73. 2012.

ROSALÉM, S. F. **Estudo de Identificação e Quantificação de Trihalometanos em Água de Abastecimento**. Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós Graduação da Universidade Federal do Espírito Santo: Departamento de Engenharia Ambiental, Vitória, 2009.

SANEPAR. Relatório qualidade da água. 2014. Disponível em: <<http://www.sanepar.com.br/sanepar/RelatorioQualidadeAgua/2014/079.pdf>>. Acesso em 22/11/2016.

SANEPAR. Análise de água. 2016. Disponível em: <<http://www.sanepar.com.br/sanepar/usav/resultados.nsf/Analises?OpenAgent&Cod=079>>. Acesso em: 22/11/2016.

SANT'ANNA JÚNIOR, G. L. **Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 424 p.

SILVA, B. H. .L; MELO, M. A. B. Trihalometanos em Água Potável e Riscos de Câncer: Simulação Usando Potencial de Interação e Transformações de Bäcklund. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 38, n. 3, p. 309-315, mar. 2015.

SLOBODA, E.; VIEIRA, E. M.; DANTAS, A. B.; DI BERNARDO, L. Influência das características das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com o cloreto férrico. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 976-982, 2009.

TARDIF, R., CATTO, C., HADDAD, S., SIMARD, S., RODRIGUEZ, M. Assessment of air and water contamination by disinfection by-products at 41 indoor swimming pools. **Environmental Research**, v. 148, p. 411-420. 2016.

TOKMAK, B., CAPAR, G., DILEK, F. B., YETIS, U. Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey. **Environmental Research**, v. 96, n. 3, p. 345-352. 2004.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Rev. Saúde Pública**, v. 33, n. 4, p. 413-21, ago. 1999.

TRATA BRASIL. Situação do Saneamento no Brasil, 2015. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-brasil>>. Acesso em: 12/04/2016.

UYAK, V. Multi-pathway risk assessment of trihalomethanes exposure in Istanbul drinking water supplies. **Environment International**, v. 32, n. 1, p. 12-21. 2006.

VALLEJO-VARGAS, O. I.; BELTRÁN, L.; FRANCO, P.; MONTOYA-NAVARRETE, C. H.; ALZATE-RODRÍGUEZ, E. J.; REYES, H. Determinación de trihalometanos en aguas de consumo humano por microextracción en fase sólida- cromatografía de gases en Pereira, Colombia. **Rev., Colom. Quím.**, v. 44, n. 1, p. 23-29. 2015.

VIANA, R. B., CAVALCANTE, R. M., BRAGA, F. M. G., VIANA, A. B., ARAUJO, J. C., NASCIMENTO, R. F., PIMENTEL, A. S. Risk assessment of trihalomethanes from tap water in Fortaleza, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 151, n. 1, p. 317-325. 2009.

**UNICEF**. 25 Years Progress on Sanitation and Drinking Water: 2015 update and MGD Assessment. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. 2015.

**WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO)**. Trihalomethanes in Drinking –water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2005. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/en/trihalomethanes.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/trihalomethanes.pdf)>. Acesso em: 20/04/2016.

**WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO)**. Guidelines for drinking-water quality incorporating 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> addenda, Vol. 1, Recommendations. Geneva, 2008. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/)>. Acesso em: 20/04/2016.

**WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO)**. WORLD HEALTH STATISTICS, 2013. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. Geneva, 2013.

**WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO)**. WORLD HEALTH STATISTICS, 2016. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. Geneva, 2016.

YAN, M., LI, M., HAN, X. Behaviour of I/Br/Cl-THMs and their projected toxicities under simulated cooking conditions: Effects of heating, table salt and residual chlorine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 314, p. 105-112. 2016.

ZARPELON, A., RODRIGUES, E. M. **Os trihalometanos na água de consumo humano**. Disponível em: <<http://www.sanepar.com.br/sanepar/sanare/v17/TRIHALOMETANOS.htm>>. Acesso em: 22/11/2016.

## APÊNDICE 1 – ARTIGO PROPOSTO PARA SUBMISSÃO À REVISTA ENVIRONMENTAL SCIENCE & POLLUTION RESEARCH

### MONITORING OF TRIHALOMETHANES CONCENTRATIONS IN DRINKING WATER IN THE CITY OF COLOMBO, BRAZIL

Tuany Natana Schäfer<sup>1</sup>, Ingryd Isabelle Maia de Souza, Marilene da Cruz Magalhães Buffon, Rafael Gomes Ditterich, Milene Zanoni da Silva<sup>1</sup>, Yanna Dantas Rattman<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Federal University of Paraná, Curitiba, Brazil

\*Corresponding author. Tel: +554133604166 | +554133604073

Address: Laboratory of Public Health & Environmental – Pharmacy Building

Av. Lothário Meissner, 632 | zipcode 80210-170 | Jardim Botânico | Curitiba | Paraná | Brazil

E-mail address: [yannadr@gmail.com](mailto:yannadr@gmail.com) (YD Rattmann)

#### Abstract

The reduction of the incidence of water-borne diseases was only achieved with the diffusion of the use of chlorination techniques. However, despite the benefits of this disinfection method, the reactions of chlorine with the natural organic matter present in water lead to the formation of disinfection by-products as trihalomethanes. These products have already been positively correlated to the incidence of some cancers types in some animal species, and can often be found in treated and supplied water for consumption. Due to the Brazilian legislation, does not mandatory to measure and control trihalomethanes at exit and during the distribution of water to the consumer, this study aimed at the relationship between chlorination, its by-products and public health, this project aimed to evaluate the concentrations of trihalomethanes in water collected at different points of supply in the municipality of Colombo, Brazil, during the months of November 2014 to February 2015, as well as monitoring chlorine concentrations over the same period. For this, were used chromatographic methods, besides spreadsheets provided by the Health Surveillance of the municipality of Colombo for comparison. All values were tabulated and compared with the limits established in Ordinance No. 2914/2011 of the Ministry of Health. Our results have confirmed the approximate values of those provided by the concessionaire responsible for the treatment and water supply of the city, which were within the standards determined by law.

Keywords: trihalomethanes, chlorine, disinfection by-products, drinking water, Brazil, gas chromatography

#### 1. Introduction

No other resource that nature comes to offer us, no one is so abundant as the water. It is estimated that the earth's surface being covered by around of 70% of water, however only one small fraction of this volume is valued as available and human consumption (Bracho et al. 2009).

Increasing industrialization and demographic explosion occurred over the past century XVII in the Europe continent has brought up the need of invest in collective systems of supplies of water and sewage and, primarily, in mean to sterilize and make itself consumption this water. The significant increase of life expectancies in the developed countries during the century XX is due whereupon today you know as conventional treatment of water (Alvarado et al. 2007; Vallejo-Vargas et al. 2015).

Within the chemical agents that can be used for the disinfection of water to human consumption the chlorine still the most utilized, due to efficiency and lowest cost (Meyer 1994). The expressive presence of natural organic matter (MON) in the raw water promote the formation of trihalometanes compounds, since the MON tends to react with free chlorine in the midst (Manahan 2010; Bach 2014).

The utilization of chlorine as disinfection agent to water treatment, associated to traditional sanitary measure, brought undeniable benefits to society, as the decline of morbimortality resulting by pathogens of hydric propagation (Dos Santos & Gouveia 2011; Vallejo-Vargas et al. 2015).

Nonetheless, is necessary that have the regular control of concentrations of chlorine in the water outlet of treatment and in the distribution networks by part of the companies liable for supplying, aimed maintain the water chlorination in a safe level and effective, as well to minimize the formation of trihalometanes and your

harmful consequences to health when exposed in large concentrations or in a long term (Vallejo-Vargas et al. 2015).

The risk of the formation of trihalomethanes resides in the constitutional fact that is their potential to induce carcinogenic and mutagenic in some animals as already positively correlated by some epidemiological researches and systematic reviews with meta-analysis (Grellet et al. 2010; Baird 2011). If the terms "trihalomethanes, drinking water and cancer" are searched for in search journals like ScienceDirect and PubMed, the result should return an average of 119 articles.

In Brazil, the current legislation on the potability of water establishes the value of 100 µg/L for the maximum content of trihalomethanes in the water distribution networks (Brasil 2011). Ordinance No. 2,914/2011 suggest that monitoring of trihalomethanes concentrations in treated water be done, but unlike that required in other countries, this type of monitoring does not be obligated performed by the Brazilian governmental organs. (Brasil 2011).

Table 1 shows the maximum permissible concentrations of some disinfection by-products present in treated water according to the Brazilian Ministry of Health.

**Table 1.** Some Brazilian's standards of potability for some disinfection by-products

Substance	Maximum Value Permitted (mg/L)
Total haloacetic acids (THAA)	0,08
Free residual chlorine	5
Total trihalomethanes (TTHMs)	0,1

Source: Ministry of Health of Brasil, 2011

Due to the scarcity of studies concerning the quality of the water that reaches the taps of the Brazilian consumer, this investigation aimed to find out how are the trihalomethanes concentrations in samples evaluated at different collection points in the Brazilian city of Colombo, estate of Paraná, evidencing possible risks to health of the local population.

## 2. Methodology

The following work consisted in 4 months of monitoring, from November/2014 to February/2015, collection of water samples for the measurement of chlorine concentrations, and evaluation of the formation of disinfection by-products of water (trihalomethanes) in the supply water system distribution in the Brazilian city of Colombo, state of Paraná.

Population of Colombo, in 2013, was estimated, according to the Census of the Brazilian Institute of Geography and Statistics (IBGE), in 227.220 thousand inhabitants (City of Colombo, 2016). Being that, the greater percentage of inhabitants resides in urban area at the southern region of the municipality.

### 2.1 Collection points

Water samples were collected in triplicate in 5 specific points, all located in Basic Health Units (UBS) in the city of Colombo. The criterion adopted for the choice of sites was justified by the regular territorial distribution and because they are regions that cover a good part of the population of the municipality.

Samples were collected in 45 mL glass bottles, equipped with teflon cap and silicone septum, containing 3 mg of sodium sulfite. Flasks were completely filled with the water samples and kept under refrigeration at 4 ° C.

### 2.2 Reagents

We diluted water free of organic matter (HexiS) in volume of 500 mL, as control of non-formation of trihalomethanes under laboratory conditions.

### 2.3 Sampling evaluation

#### 2.3.1 Colorimetric assay

Samples were first evaluated by the Laboratory of Public and Environmental Health of the Pharmacy course of the Federal University of Paraná, and a colorimetric assay was performed using the reagent kit for trihalomethanes (THM Plus®-HACH) for the detection reactions. Absorbance values were compared to positive and negative patterns for the chemical species in question. The results from this colorimetric method were not quantitative and were discarded.

### 2.3.2 Gas Chromatography

Then samples were submitted to extraction using a purge and trap method followed by analysis by gas chromatography with mass spectrometry detection (CG-MS).

We used a Shimadzu gas chromatograph, model 2014, with electron capture detector. Separations were performed on Rtx-5MS, Restek capillary column (30 m x 0.25 mm d.i and 0.25 mm film thickness). The chromatographic conditions were: injector temperature 250° C, furnace temperature 40° C (2 min), with a heating ramp of 20° C/min to 200° C, followed by ramp from 4° C/min to 290° C, This temperature being maintained for 2 min and detector temperature of 300° C; (N<sub>2</sub>) of 1.2 mL min<sup>-1</sup> and split of 1:5. The fiber was exposed in the injector for 10 min.

A Shimadzu GC-2010 equipment with a Rtx-5MS, Restek column (30 mx 0.25 mm di and 0.25 mm film thickness) were used for gas chromatographic analyzes with mass spectrometry detection (GC-MS). The injector was maintained at 250° C, with the split ratio of 1: 5. The furnace temperature of the column was maintained at 40° C for 2 min, followed by heating ramps of 20° C/min to 200° C and 4° C/min to 290° C, this temperature being maintained for 2 min. Helium gas was used as a drag gas using a flow rate of 1.2 mL min<sup>-1</sup>. The fiber was exposed to the injector for 10 min.

A detector containing an electron ionization source (EI-70 eV) and a quadrupole mass analyzer, operated at 40-500 m/z linear scanning mode, were used for the detection by mass spectrometry and identification of the compounds. The interface was maintained at 310° C and the source of ions at 200° C.

### 2.3.3 Data provided by the Colombo Health Surveillance

Were also monitored the monthly average concentrations of chlorine in the municipal water supply networks, since excess of free residual chlorine predisposes to the higher formation of trihalomethanes.

The Health Surveillance of the city of Colombo, which exerts the heterocontrol of the parameter of the chlorine concentrations, provided us the value of concentrations to compare with the data provided by the concessionaire that treats and distributes water, Sanitation Company of Paraná (SANEPAR).

Data on the concentrations of trihalomethanes in the water supply system, presented by SANEPAR were provided by Health Surveillance of the municipality of Colombo, which served as a comparison with the results of this work.

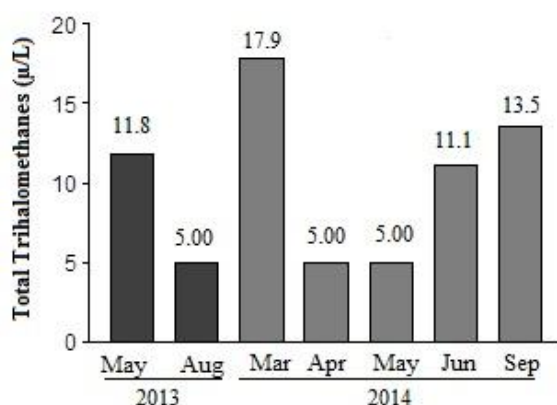
We tabulated data using the GraphPad Prism® program, and the results were evaluated according to the limits allowed by the Brazilian Ministry of Health's Decree No. 2.914/2011, which stipulates a maximum of 5.0 mg/L of chlorine residual in the water, and a maximum value permitted of 0.1 mg/L to trihalomethanes in the water treated and distributed for consumption.

## 3. Results

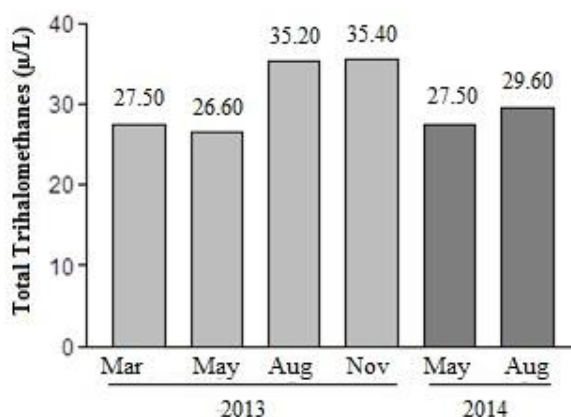
SANEPAR is responsible for all treatment and water distribution in Colombo, and analyses the total trihalomethanes (TTHMs) concentrations at two points in the time trial system.

### 3.1 Concentration of trihalomethanes

Graphs 1 and 2 represent, respectively, the values of THMs found in the water afterward the treatment (Graph 1) and at the distribution points (Graph 2), in different points of the supply system, during the years of 2013 and 2014. These data were provided by SANEPAR and the Health Surveillance.



**Graph 1.** Values of total trihalomethanes (TTHMs) in µ/L at the end of treatment  
Source: SANEPAR and Health Surveillance of the city of Colombo



**Graph 2.** Values of total trihalomethanes (TTHMs) in the supply water system at distinct periods  
Source: SANEPAR and Health Surveillance of the city of Colombo

There is a greater variation of the concentration of TTHMs observed in graph 2. In graph 1 the values only remained constant during the months of August of 2013 and April and May of 2014, at the same time was observed a significant experiencing variation between the months of March and April of 2014. Graph 2 illustrates increasing in the presence of TTHMs along the supply water system, withal indicating certain invariability on values over the periods investigated. Although, it was not possible to establish a direct relationship between values, since some indicate only one of the variables, or output value, or value in the distribution network.

Mean value of TTHMs at the exit of the treatment was established at  $9.9 \pm 5.07$  µg/L, with a lower value of 5 µg/L and a higher value of 17.9 µg/L. Concentration of TTHMs in the distribution network was established at  $30.3 \pm 3.99$  µg/L. This indicates an approximate increase of 206% in the concentration of THMTs in the water that leaves treatment until reaching the tap of the consumer.

Table 2 shows the mean concentrations of TTHMs obtained by means of gas chromatographic analysis in water samples collected at 5 specific points in the city of Colombo, between November 2014 and February 2015.

**Table 2.** Mean values to total concentrations (µg/L) of trihalomethanes (TTHMs) in the supply drinking water at the Basic Health Units (UBS) that serve some of the most populous neighborhoods of Colombo, Paraná during November of 2014 to February of 2015

Collection point in	Mean to Total Concentrations of THMs (µg/L)			
	Nov.	Dec.	Jan.	Feb.



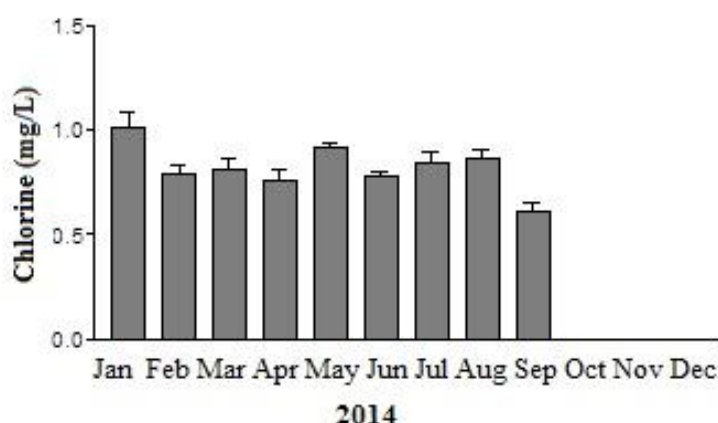
<b>Colombo (UBS)</b>				
Jardim Monza	36,6	28.2	32.3	35.3
Atuba	36.1	26.5	36.1	26.7
Maracanã	25.6	36.3	27.3	33.8
Guaraituba	32.1	22.1	22.7	32.3
São José	33.3	32.3	32.3	31.6

\*n = 60

On average our study found the following TTHMs concentration values :  $36.6 \pm 3.73 \mu\text{g/L}$ ;  $31.35 \pm 5.49 \mu\text{g/L}$ ;  $30.75 \pm 5.12 \mu\text{g/L}$ ;  $27.3 \pm 5.66 \mu\text{g/L}$ ;  $32.37 \pm 0.70 \mu\text{g/L}$  for collection points located in Jardim Monza, Atuba, Maracanã, Guaraituba and São José respectively. November was the month where we detected the most presence of TTHMs, on average  $32.74 \pm 4.41 \mu\text{g/L}$ . On the other hand, we noticed a mean of  $29,05 \pm 5,45 \mu\text{g/L}$  on December, the smallest mean concentration. We recorded to January and February, respectively, means of  $30.14 \pm 5.20 \mu\text{g/L}$  and  $31.94 \pm 3.26 \mu\text{g/L}$  respectively. The overall mean for all monitored months was  $30.97 \pm 4.52 \mu\text{g/L}$ .

### 3.2 Chlorine concentration

Graph 3 below shows the monthly average concentrations of chlorine obtained from heterocontrol worksheets provided by the Health Surveillance of Colombo which delivered values comprising the period between January and September 2014 (values for October to December were not yet available to been released).



**Graph 3.** Concentration (mg/L) of chlorine in the supply drinking water at the Basic Health Units (UBS) of Colombo, between January and September of 2014

Source: Health Surveillance of Colombo

Values for this parameter are concentrated in the range between  $0.5 \mu\text{g/L}$  and  $1.2 \mu\text{g/L}$ , with the highest variation being between  $1 \mu\text{g/L}$  and  $1.2 \mu\text{g/L}$  in January. Lower concentration of chlorine was observed during September, around  $0.7 \mu\text{g/L}$  of residual chlorine in drinking water.

## 4. Discussion

Due to technical limitations, the Health Surveillance of the city of Colombo does not perform the heterocontrol on the concentrations of THMs in the water of the municipality. Therefore, this was the proposal of our study, thus we strategically selected as sample collection sites the UBS that serve some of most populous districts in Colombo (Guaraituba, Atuba, Monza).

Since they were detected for the first time in the early 1970s in treated water (Meyer, 1994), some epidemiological studies have suggested the possible relationship between long-term exposure to these disinfection by-products of the chlorination method and an increased risk of cancer and other health-related ills (Font-Ribera et al. 2016; Tardif et al. 2016).

Through the ScienceDirect search system (strictly using the keyword "trihalomethanes") it is possible to find about 1,108 papers referring to the study of THMs since the 1970s when they began to be investigated.

Several of these studies are still focused on testing new (or already known) techniques for detection and removal of THMs and the natural organic matter (NOM) from drinking water (Cunha et al. 2012). Though, in the last decade a significant increasing in texts regarding the study of these compounds and their relation to the induction of some neoplasms can also be observed.

There are already studies which related case reports in several countries such as: Canada, Spain and Italy (Tokmak et al. 2004; Font-Ribera et al. 2010; Righi et al. 2012). Those examples sought to analyze the quality of the incoming water for the population in relation to the presence of THMs in drinking water to ingestion or inhalation. In Brazil, this kind of monitoring is still scarce (Tominaga et al. 1999; Budziak & Carasek 2007). Mostly of the researches in Brazil involving THMs and disinfection by-products investigates methods of detection and removal of these compounds in drinking water (Brum et al. 2007; Cunha et al. 2010) under laboratory conditions.

As shown in graphs 1-2, the data provided does not directly correlate, so it is not possible to assert accurately the type of parameter to be evaluated in order which caused the increase in the presence of THMs throughout the treatment exit (in particular in August 2013) to the collection points, although it is implied that production reactions of THMs occurred during the distribution (Meyer 1994; Baird 2011).

Higher production may be related to: (a) the greater availability of organic precursors (Meyer 1994; Tominaga et al. 1999; Golfinopoulou & Arhonditsis 2002; Baird et al. 2011; Chowdhur 2013; Bach 2014) which may originate from humus derivatives (common in the water medium) or even from sewage contamination on the way, or (b) high concentration of residual chlorine in water (Meyer 1994; WHO 2008; Chowdhur 2013; Vallejo-Vargas et al. 2015).

It is important to consider that when talking about the supply of treated water at each stage, from the abstraction of water into springs, rivers and other sources, to distribution, it must undergo a rigorous supervision process.

Heterocontrol is the process of monitoring the quality of goods or services when it involves risk or represents a protection factor for public health. In general terms, in addition to the control that must be exercised by the producer on the production, distribution and consumption procedure, state institutions must also exercise that control (Motter et al. 2011).

Self-control of the concentrations of chlorine in the water treated by SANEPAR is submitted by the concessionaire itself. In contrast heterocontrol is responsibility of the Health Surveillance of the Municipality, whom compare the values obtained and submitted to the Information System for Surveillance of Water Quality for Human Consumption (SISÁGUA), from the Ministry of Health. Nevertheless, the same Brazilian standard that establishes the maximum values of THMs for the consumption, does not obligatory the periodic measurement of the concentration of the THMs at the exit of the treatment and along the supply networks.

Brazilian law suggests that analyzes of determination of THMs being done according to the methodologies described in the "Standard Methods for Water and Sewage Examination" (Rosalém 2007) published in 1905 and periodically updated by the American Public Health Association (APHA). Among the methodologies proposed by APHA we adopted "purge and trap" extraction technique with GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry) detection to quantify the TTHMs in this project.

Our study did not aim to quantify individually the THMs produced as: chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodichloromethane ( $\text{CHClBr}_2$ ), dibromodichloromethane ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ), bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) and other components such as haloacetic acids (HAA). Although, it is important to note that other similar studies indicated the higher presence of chloroform and HAA (Tardif et al. 2016) as principal compounds contained in drinking water.

As knowing the maximum permissible value of the concentration of THMs in drinking water varies greatly according to the potability standards of each country. The World Health Organization (WHO) sets the maximum permissible value for THMs of up to 100  $\mu\text{g/L}$  (WHO 2008), but some countries such as Germany, Switzerland and other regulatory bodies such as the United States Environmental Protection Agency (USEPA) embrace lower values than WHO (10  $\mu\text{g/L}$ , 25  $\mu\text{g/L}$  and 80  $\mu\text{g/L}$ , respectively) for the presence of these compounds in the water for consumption (Meyer 1994; Dos Santos & Carasek, 2011).

Our values obtained for the concentrations of TTHMs at the exit of the treatment, as well as those found in the distribution network (Graphs 1 and 2) were well below the limit established by Brazilian and Paraná legislation, 100  $\mu\text{g/L}$  (Meyer 1994; Tominaga et al. 1999; Paim et al. 2007; Bach 2014) and 80  $\mu\text{g/L}$  respectively (Bach 2014). The results of this study corroborated the information provided by SANEPAR and Health Surveillance.

Monitoring of NOM concentrations was not evaluated in this study, but it is essential to monitor it through the collection and distribution organs, especially during periods of high temperature and rainfall (Oliver, 2014) May alter the amount of MON present in the collection and supply reservoirs, and this will directly interfere with pH and water turbidity constants (Rosalém 2007).

If we analyze again the graph 1, it is possible to observe that there was a considerable variation in the concentration of TTHMs between the months of March and April of 2014. This difference can be attributed to the high rainfall recorded in the period for the region (Simepar 2014). In fact, the peaks with the highest concentration of TTHMs recorded at the end of treatment (March and September 2014) coincided with times when rainfall measurements for Curitiba and region were above normal. For this reason, the addition of presence of THMs at this time during treatment withdrawal, since with rains the amount of NOM and turbidity of the water must have been reasonably altered.

Although TTHMs concentrations are below the limits established by Ordinance No. 2,914 of 2011, chlorine concentrations in municipal water were also monitored. For this parameter, we also found that the concentrations are between the safe limits established by Brazilian legislation between 0.2 mg/L and 5 mg/L (Bach 2014). The concessionaire responsible for water distribution discloses the number of samples of residual chlorine that it performs annually. In 2014 were carried out 185 monthly analyzes of the concentrations of this disinfectant agent (Sanepar 2014). Currently, the chlorine content for the last monthly analysis was 1.2 mg/L (Sanepar, 2016).

Concentration of free residual chlorine is vital for inhibition and proliferation of possible pathogens (Brasil 2006) that still can be found in a water distribution. However, it is also essential that chlorinated water undergo an addition of ammonia compounds. Since chloramines (structures more stable than free residual chlorine), act as a secondary source of chlorine to other possible oxidants that arise in the network and cause recontamination (Meyer 1994; Baird 2011) Corrosions to the distribution system (Manahan 2010; Bach 2014).

## 5. Conclusions

It was observed that concentrations of TTHMs and free residual chlorine found in drinking water of the city of Colombo, Paraná, during the period evaluated were within the standards determined by Brazilian legislation (0.1 mg/L and 5 mg/L, respectively).

Although some aspects that may interfere with the increase in the formation of chlorination by-products have not been analyzed or considered for such study, the results obtained are important to ensure the monitoring of the water supply to the community, so that they can follow in of normality patterns.

There is still little discussion about the importance and relevance of THMs to public health by Brazilian government agencies, which stresses the seriousness of such data and information being brought to the public knowledge, so that more and more Water disinfection techniques can be developed, ensuring a quality product, and increasingly safe to human and environmental health.

## References

- Alvarado DM, Garcia HC, Solano AM (2007) Cáncer gástrico en Costa Rica: ¿existe o no relación con la cloración del agua para consumo humano?. *Rev. costarric. salud pública* 16(30):62-73
- Bach L (2014) Avaliação da formação de tri-halometanos em processos de cloração de água e estudo do efeito do pré-tratamento fundamentado no uso de radiação ultravioleta. Dissertation, Federal University of Paraná
- Baird C, Cann M (2011) *Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre
- Bracho N, Castillo J, Vargas L, Morales R (2009) Formación de trihalometanos durante el proceso de desinfección en la potabilización de agua. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* 32 (3):231-237
- Brasil (2011) Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011: “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. <http://portalsaude.saude.gov.br/images/pdf/2015/maio/25/Portaria-MS-no-2.914-12-12-2011.pdf>. Accessed 12 April 2016
- Brasil (2011). Ministério da Saúde – Anexo VII. [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/anexo/anexo\\_prt2914\\_12\\_12\\_2011.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/anexo/anexo_prt2914_12_12_2011.pdf). Accessed 22 April 2016
- Budziak D & Carasek E (2007) Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis-Brazil using purge and trap and gas chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.*, S 18(4):741-747
- Chowdhury S (2013) Trihalomethanes in drinking water : Effect of natural organic matter distribution. *Water SA* 39(1)
- Cunha GC, Romão LPC, Costa AS, Alexandre MR (2012) A green strategy for desorption of trihalomethanes adsorbed by humin and reuse of the fixed bed column. *J Hazar Mater* 209-210:9-17. 2012.
- Dos Santos SM & Gouveia N (2011) Presença de trihalometanos na água e efeitos adversos na gravidez. *Rev. bras. epidemiol.* 14(1):106-119
- Dos Santos MS, Martendal E, Carasek E (2011) Determination of THMs in soft drink by solid-phase microextraction and gas chromatography. *Food Chem* 127:290- 295

- Font-Ribera L, Kogevinas M, Nieuwenhuijsen MJ, Grimalt JO, Villanueva CM (2010) Patterns of water use and exposure to trihalomethanes among children in Spain. *Environ. Res.* 110(6):571-579
- Font-Ribera, L, Kogevinas M, Schmalz C, Zwiener C, Marco E, Grimalt JO, Liu J, Zhang X, Mitch W, Critelli R, Naccarati A, Heederik D, Spithoven J, Arjona L, Bont J, Gracia-Lavedant E, Villanueva CM (2016) Environmental and personal determinants of the uptake of disinfection by-products during swimming. *Environ. Res.* 149:206-215
- Golfonopoulou SK & Arhonditsi GB (2002) Quantitative assessment of trihalomethane formation using simulations of reaction kinetics. *Water Res.* 36:2856-2868
- Grellet J, Bennett J, Patelaro E, Smith RB, Toledano MB, Rushton L, Briggs DJ, Nieuwenhuijsen MJ (2010) Exposure to disinfection by-products, fetal growth, and prematurity: a systematic review and meta-analysis. *Epidemiology* 21(3):300-313
- Manahan SE (2010) *Environmental Chemistry*. CRC Press, London
- Meyer ST (1994) O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cad. Saúde Pública* 10(1):99-110
- Motter J, Moyses ST, França BHS, De Carvalh ML, Moyses SJ (2011) Análise da concentração de flúor na água em Curitiba, Brasil: comparação entre técnicas. *Rev Panam Salud Publica* 29(2):120-125
- Oliver SL, Ribeiro H (2014) Variabilidade climática e qualidade da água do Reservatório Guarapiranga. *Estud. Av.* 28( 82) :95-128
- Paim APS, Souza JB, Adorno MAT, Moraes EM (2007) Monitoring the Trihalomethanes Present in Water After Treatment with Chlorine Under Laboratory Condition. *Environ Monit Assess* 125:265-270
- Prefeitura de Colombo, Brasil (2016). Dados Gerais de Colombo. <http://portal.colombo.pr.gov.br/perfil-do-municipio-de-colombo/>. Accessed 22 November 2016
- Righi E, Bechtold P, Tortorici D, Lauriola P, Calzolari E, Astolfi G, Nieuwenhuijsen MJ, Fantuzzi G, Aggazzotti G (2012) Trihalomethanes, chlorite, chlorate in drinking water and risk of congenital anomalies: A population-based case-control study in Northern Italy. *Environ. Res.* 116:66-73
- Rosalém SF (2007) Estudo de Identificação e Quantificação de Trihalometanos em Água de Abastecimento. Dissertation, Federal University of Espírito Santo
- Sanepar (2014). Relatório qualidade da água. 2014. <http://www.sanepar.com.br/sanepar/RelatorioQualidadeAgua/2014/079.pdf>. Accessed 22 November 2016
- Sanepar (2016). Análise de água. 2016. <http://www.sanepar.com.br/sanepar/usav/resultados.nsf/Analises?OpenAgent&Cod=079>. Accessed 22 November 2016
- Simepar (2014). Curitiba teve mês mais chuvoso. 2014. <http://www.bempara.com.br/noticia/314457/curitiba-teve-mes-chuvoso>. Accessed 24 November 2016
- Tokmak B, Capar G, Dilek FB, Yetis U (2004) Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey. *Environ. Res.* 96(3):345-352
- Tominaga MY. & Midio AF (1999) Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Rev. Saúde Pública* 33(4): 413-21
- Vallejo-Vargas OI, Beltrán L, Franco P, Montoya-Navarrete CH, Alzate-Rodríguez EJ, REYES H (2015) Determinación de trihalometanos en aguas de consumo humano por microextracción en fase sólida- cromatografía de gases en Pereira, Colombia. *Rev., Colom. Quím.* 44(1):23-29
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality incorporating 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> addenda, Vol. 1, Recommendations. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/). Accessed 20 April 2016